

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS  
DO SISTEMA MULTIFUNCIONAL  $\text{Na}_{0.5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$**

**FERNANDO MARIN VOLPI**

**ORIENTADOR: PROF. DR. SEBASTIÃO WILLIAM DA SILVA**

Brasília – DF  
Dezembro/2018

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS  
DO SISTEMA MULTIFUNCIONAL  $\text{Na}_{0.5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$**

**FERNANDO MARIN VOLPI**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: Dr. Sebastião William da Silva

Brasília – DF  
2018

A minha família, em especial  
a meus pais, Marcos e Vera, que me  
apoiam em todos os momentos da vida.

# AGRADECIMENTO

À toda minha família que acreditou em mim e me ofereceu forças para continuar. Seja na dificuldade ou não, vocês sempre estiveram me apoiando.

À minha amada, Talita Watanabe, que nos momentos de angústia e desespero me ajudou e permaneceu do meu lado.

Ao meu orientador, prof. Dr. Sebastião William da Silva, que prestou ajuda em momentos difíceis e teve muita paciência de lidar com as desventuras do trabalho.

Aos meus parceiros de laboratório que sempre foram solícitos e atenciosos, em especial Hermano e Ísis.

Aos meus amigos do peito, os “condecorados” e a “rapeize” que estiveram comigo nos momentos de descontração e felicidade.

Ao prof. Dr. Adolfo Franco Júnior (UFG) pela síntese das amostras.

Ao Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da UnB pelas medidas de DRX.

Ao Instituto de Física, todos os professores, alunos e funcionários que nunca faltaram com respeito, em especial aos colegas de curso Bárbara e Marlos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

À CAPES que proporcionou as condições para a realização desse mestrado.

# RESUMO

Neste trabalho, os efeitos da variação do teor de íons de  $\text{Sm}^{3+}$  sobre as propriedades estruturais e ópticas do sistema multifuncional  $\text{Na}_{0,5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT e NBTSmx) foram investigadas por Difração de Raios-X, Absorção Óptica na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Fotoluminescência (PL). As amostras  $\text{Na}_{0,5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0,5}\text{TiO}_3$  ( $x = 0,000, 0,005, 0,010, 0,015$  e  $0,020$ ) foram sintetizadas pelo método de reação de estado sólido e, posteriormente, tratadas termicamente. O método de Rietveld foi utilizado para refinar os dados de DRX. Os resultados desses refinamentos indicaram que as amostras NBT pura e dopadas com  $\text{Sm}^{3+}$  (NBTSmx) apresentaram a coexistência das fases romboédrica ( $R3c$ ) e tetragonal ( $P4bm$ ) em diferentes proporções, as quais são dependentes do teor de  $\text{Sm}^{3+}$ . Os dados de UV-Vis revelaram que o *band gap* óptico das amostras de NBTSmx decresce sistematicamente com o aumento de teor de  $\text{Sm}^{3+}$ , evidenciando assim a substituição dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$  por íons de  $\text{Sm}^{3+}$ . Em complemento, foi verificado por espectroscopia Raman, que a substituição dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$  por íons de  $\text{Sm}^{3+}$  leva ao encurtamento das ligações Na/Bi-O. Foi demonstrado que esse comportamento é responsável pelo aumento da simetria local do octaedro  $\text{TiO}_6$  e pelo consequente decréscimo da relação entre as fases romboédrica/tetragonal, como observado por DRX. Os resultados de medidas PL revelam a emissão de fotoluminescência típicas das transições entre os estados  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$  ( $j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ ) do íon de  $\text{Sm}^{3+}$ . Além do mais, foi constatada a presença de processos de recombinação não radiativos, e que esses são dependentes tanto da intensidade de excitação quanto do teor de  $\text{Sm}^{3+}$ .

**Palavras-chave:** cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo, titanato de bismuto e sódio, samário, estrutura tipo perovskita, difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoluminescência.

# ABSTRACT

In this work, the effects of the  $\text{Sm}^{3+}$  ion content on the structural and optical properties of the  $\text{Na}_{0.5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT and NBTSmx) multifunctional system were investigated by X-ray Diffraction (XRD), Optical Absorption in Ultraviolet-Visible (UV-Vis) region, Raman Spectroscopy and Photoluminescence Spectroscopy (PL). The samples  $\text{Na}_{0.5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$  ( $x = 0,000, 0,005, 0,010, 0,015$  and  $0,020$ ) were synthesized by the solid-state reaction method and, subsequently, heat treated. The Rietveld method was used to refine the XRD data. The results of these refinements indicated that the pure NBT and the  $\text{Sm}^{3+}$  doped samples (NBTSmx) showed the coexistence of the rhombohedral (R3c) and tetragonal (P4bm) phases in different proportions, which are  $\text{Sm}^{3+}$  dependent. The UV-Vis data revealed that the optical band gap of the NBTSmx samples decreases systematically with increasing  $\text{Sm}^{3+}$  content, thus evidencing the substitution of the  $\text{Bi}^{3+}$  ions by  $\text{Sm}^{3+}$ . In addition, it was verified by Raman spectroscopy that the substitution of  $\text{Bi}^{3+}$  ions by  $\text{Sm}^{3+}$  ions leads to shortening of Na/Bi-O bonds. It was demonstrated that this behavior is responsible for the increase of the local symmetry of the  $\text{TiO}_6$  octahedron and consequent decrease of the relation between the rhombohedral / tetragonal phases, as observed by XRD. The results of PL measurements reveal the emission of photoluminescence typical of the transitions between the  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$  ( $j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ ) states of the  $\text{Sm}^{3+}$  ion. Furthermore, the presence of non-radiative recombination processes was found to be dependent on both excitation intensity and  $\text{Sm}^{3+}$  content.

**Keywords:** lead-free piezoelectric ceramics, sodium bismuth titanate, samarium, perovskite-like structure, x-ray diffraction, raman spectroscopy, photoluminescence spectroscopy.

# LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1 - Estrutura de óxidos perovskita sob duas perspectivas: em (a) pode-se visualizar o cubo-octaedro e em (b) os octaedros $\text{BO}_6$ em torno do íon A. Retirado de (OLIVEIRA, 2015) .....   | 6  |
| Figura 2.2 - Comparativo de algumas fases nas quais a estrutura perovskita se estabiliza. Retirado de (GFAMa, 2018) .....  | 7  |
| Figura 2.3 - Esquema do deslocamento iônico da transição de simetria cúbica para tetragonal. Retirado de (GFAMa, 2018) .....   | 7  |
| Figura 2.4 - Publicações em assuntos relacionados aos materiais piezoelétricos livres de chumbos. Gráfico obtido a partir dos dados retirados no site <a href="http://www.webofscience.com/">www.webofscience.com/</a> em 20 de dez. 2018 .....  | 9  |
| Figura 2.5 - Diagrama esquemático dos mecanismos de transferência de energia de Förster e Dexter .....   | 13 |
| Figura 4.1 - (a) Padrões de DRX da fase pura da estrutura $\text{NBTSm}_x$ ( $x = 0; 0,005; 0,01; 0,015$ e $0,02$ ). (b) Ampliações dos padrões de DRX mostrando detalhes da região em torno do pico (110) .....   | 18 |
| Figura 4.2 - Proporção das fases romboédrica $R3c$ e tetragonal $P4bm$ em função do teor de Samário presente nas amostras .....  | 21 |
| Figura 4.3 - (a) Ampliações dos padrões de DRX obtidos para as amostras NBT e $\text{NBTSm}_{20}$ e os resultados dos refinamentos obtidos pelo método de Rietveld, usando diferentes fases cristalográficas ( $P4bm$ – linhas vermelhas pontilhadas; $R3c$ – linhas azuis tracejadas e $R3c + P4bm$ – linhas preta contínuas) ..... | 21 |
| Figura 4.4 - Padrões de DRX obtidos para as amostras NBT e $\text{NBTSm}_{20}$ e os resultados dos refinamentos obtidos pelo método de Rietveld usando as fases cristalográficas $yR3c + (1 - y)P4bm$ – linhas pretas contínuas .....  | 22 |
| Figura 4.5 - Célula unitária ideal (a) romboédrica ( $R3c$ ) e (b) tetragonal ( $P4bm$ ) típicas da estrutura do composto NBT .....  | 23 |
| Figura 4.6 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras de NBT e $\text{NBTSm}_x$ .....   | 24 |
| Figura 4.7 - Diagrama dos níveis de energias das transições de absorções do íon de $\text{Sm}^{3+}$ . ...  | 25 |
| Figura 4.8 - Gráfico $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ obtidos a partir dos dados de UV-Vis das amostras NBT e $\text{NBTSm}_x$ .....  | 26 |
| Figura 4.9 - Espectros Raman, realizados com a linha 405 nm, das amostras NBT e $\text{NBTSm}_x$ . A inserção mostra os espectros Raman das amostras NBT (linhas pretas) e $\text{NBTSm}_{20}$ (linhas vermelhas) ajustados com curvas Lorentzianas .....  | 28 |

- Figura 4.10 - Dependência das energias (a), das Intensidades (b) e das Larguras a meia altura de linhas (FWHM) (c) dos modos vibracionais localizados em aproximadamente em 120, 150, 240, 285, 520, 590, 770 e 840  $\text{cm}^{-1}$ , com o teor de  $\text{Sm}^{3+}$  ..... 30
- Figura 4.11 - Espectros de PL das amostras NBTSm $x$ , excitados com a linha 405 nm, realizados à temperatura ambiente e submetidos a intensidade de excitações de 0,003 mW (a) e 30 mW (b) ..... 33
- Figura 4.12 - Diagrama esquemático dos níveis de energia do íon de  $\text{Sm}^{3+}$ , mostrando a absorção do estado fundamental para o estado excitado e os mecanismos de emissão do estado excitado ..... 34
- Figura 4.13 - Dependência da razão  $R = I_{\text{PL}}(708)/I_{\text{PL}}(563)$  (símbolos pretos) e  $R = I_{\text{PL}}(597)/I_{\text{PL}}(644)$  (símbolos vermelhos), normalizados segundo  $I_{\text{PL}}(x = 0,005)$  em função do teor de  $\text{Sm}^{3+}$ . As linhas pontilhadas são guias para os olhos ..... 35
- Figura 4.14 - Dependência da intensidade integrada de PL em função da intensidade de excitação das amostras NBTSm05 (a), NBTSm10 (b), NBTSm15 (c) e NBTSm20 (d) em escala  $\log\text{-}\log$ . As linhas sólidas são os resultados de regressões lineares e os símbolos quadrado, círculo, triângulo e estrela representam as transições  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$  ( $j = 5/2, 7/2, 9/2$  e  $11/2$ ), respectivamente ..... 36
- Figura 4.15 - Dependência da intensidade de PL das amostras NBTSm $x$  ( $I_{\text{PL}}(x)$ ) normalizadas pela intensidade de  $I_{\text{PL}}(x = 0,005)$  como função do teor de  $\text{Sm}^{3+}(x)$ , obtidos com diferentes intensidades de excitações ..... 38
- Figura 4.16 - Dependência entre  $\log\left(\frac{I_{\text{PL}}}{x}\right)$  versus  $\log(x)$  para a transição  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$  obtidas nas intensidades de excitação de 0,003 e 30 mW ..... 40



# LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 4.1 - Parâmetros de Rede a, b e c obtidos para as fases R3c e P4bm, suas respectivas proporções no volume total da estrutura cristalina das amostras NBTSmx e os valores de $\chi^2$ . Todos os valores foram obtidos a partir dos refinamentos pelo método de Rietveld..... | 20 |
|---|----|

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**DRX** - *Difração de Raios-X*

**GSAS** - *General Structure Analysis System*

**FRET** - *Föster Resonance Energy Transfer (Transferência de Energia por Ressonância Föster)*

**MPB** - *Morphotropic Phase Boundaries (Contorno de Fase Morfotrópico)*

**MEMS** - *Micro-Electro-Mechanical System (Sistemas Micro-Eletro-Mecânicos)*

**NBT** - *Titanato de Bismuto e Sódio*

**NBTSm** - *Titanato de Bismuto e Sódio dopado com Samário*

**PZT** - *Titanato Zirconato de Chumbo*

**PL** - *Photoluminescence (espectroscopia de Fotoluminescência)*

**UV-Vis** - *Ultravioleta-Visível*

# SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>                  | <b>1</b>  |
| 1.1 Contexto .....                                    | 1         |
| 1.2 Motivação e Objetivos.....                        | 2         |
| 1.3 Organização do Trabalho.....                      | 3         |
| <b>CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>       | <b>4</b>  |
| 2.1 Considerações Iniciais .....                      | 4         |
| 2.2 Piezoeletricidade.....                            | 4         |
| 2.3 Titanato de Bismuto e Sódio (NBT).....            | 5         |
| 2.3.1 A estrutura tipo perovskita .....               | 5         |
| 2.3.2 Cerâmicas Livres de Chumbo vs PZT .....         | 7         |
| 2.4 NBT e terras raras.....                           | 10        |
| 2.5 Processos de Transferência de Energia .....       | 11        |
| 2.6 Considerações Finais .....                        | 13        |
| <b>CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b> | <b>14</b> |
| 3.1 Considerações Iniciais .....                      | 14        |
| 3.2 Síntese.....                                      | 14        |
| 3.3 Procedimentos experimentais em DRX.....           | 15        |
| 3.3.1 Método de Rietveld .....                        | 15        |
| 3.4 Procedimentos experimentais em Raman.....         | 15        |
| 3.5 Procedimentos experimentais em PL .....           | 16        |
| <b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>      | <b>17</b> |
| 4.1 Difração de Raios-X (DRX) .....                   | 17        |
| 4.2 Absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....       | 23        |
| 4.3 Espectroscopia Raman.....                         | 27        |
| 4.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....     | 33        |
| <b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO .....</b>                   | <b>41</b> |

|   |    |
|---|----|
| 5.1 Perspectivas de Trabalhos Futuros ..... | 42 |
|---|----|

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1 Contexto

A busca de materiais multifuncionais, ou seja, materiais que possam realizar mais de uma função vêm crescendo desde a era industrial. Dentro dessa classificação se encontram os materiais piezoelétricos: materiais voltados a aplicações eletromecânicas. A evolução desses materiais deu surgimento ao que hoje conhecemos como cerâmicas piezoelétricas que são amplamente utilizadas com diversas aplicações tecnológicas como atuadores, transdutores, sensores, osciladores, sistemas de microposicionamento, memórias não voláteis, entre outros (QUIROGA, 2015).

O primeiro registro do fenômeno de piezoelectricidade foi realizado pelos irmãos Jacques e Pierre Curie em 1880. De seus conhecimentos de piroelectricidade e cristalografia eles previram e demonstraram a capacidade de diferentes materiais gerarem descargas elétricas quando estão sob pressão, ou seja, o efeito piezoelétrico direto. No ano seguinte o efeito piezoelétrico indireto foi calculado termodinamicamente e verificado experimentalmente: ao aplicar um campo elétrico num material piezoelétrico observou-se que ele apresentava variações de tamanho proporcionais à magnitude do campo (TRIOUX, 2015).

Três marcos no desenvolvimento de materiais piezoelétricos podem ser identificados. O primeiro foi a aplicação industrial do efeito piezoelétrico que aconteceu durante a Primeira Guerra Mundial. Devido à demanda de meios de combate a submarinos alemães, Paul Langevin desenvolveu um detector ultrassônicos de submarinos, também conhecido como

*sonar*. O aparelho consistia de um transdutor com duas placas de quartzo entre duas placas de metal (KATZIR, 2012). O segundo marco foi a descoberta da ferroeletricidade em sal Rochelle ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) e compostos de óxidos de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) que desencadeou um notável desenvolvimento em materiais cerâmicos policristalinos entre 1941 e 1947. O último marco veio alguns anos mais tarde com o desenvolvimento das cerâmicas a base de titanato zirconato de chumbo (conhecido como PZT), material piezelétrico forte e estável, cujas composições constituíram estudos piezo-cerâmicos dominantes até os dias atuais. (JAFJE; ROTH; MARZULLO, 1954) (WEI, 2017)

O PZT tem sido usado em vários campos com destaque especial para as aplicações em MEMS (sistemas micro-eleto-mecânicos). Seus principais usos são em transdutores, sensores, atuadores e na área de produção de energia. O uso extensivo desse material se deve a suas excelentes performances piezoelétricas (RÖDEL *et al.*, 2009) (LEE *et al.*, 2015). Entretanto, as cerâmicas de PZT e seus derivados apresentam problemas quanto ao descarte, de forma que a comunidade científica passou a procurar materiais alternativos como as amostras presentes nesse trabalho.

## 1.2 Motivação e Objetivos

Nas últimas décadas devido ao avanço das pesquisas e ao fortalecimento de políticas ambientais sustentáveis, a busca de um material capaz de substituir o PZT entrou na pauta dos trabalhos científicos. Isso aconteceu porque o PZT e seus derivados contém o elemento chumbo (Pb), um metal tóxico prejudicial ao meio ambiente e ao ser humano quando não tratado com cautela.

Nesse cenário o componente titanato de bismuto e sódio (NBT) é favorecido pois apresenta bons valores de piezoeletricidade. Em contrapartida o NBT puro apresenta elevada condutividade devido à volatilidade do bismuto (Bi) logo, durante sua síntese surgem dificuldades para aplicação do polimento adequado de pastilhas e componentes feitos desse material (ZANNEN *et al.*, 2014). A fim de contornar esse problema e de melhorar as propriedades piezoelétricas do NBT muitos estudos foram conduzidos com dopagens de terras raras como Dy, Er/Yr e Tb (ZANNEN *et al.*, 2013), (WANG *et al.*, 2016) (SWAIN; OJHA; MOHANTY, 2016), além de substituições por outras soluções sólidas como  $\text{BaTiO}_3$ ,

$\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{BiCoO}_3$  e  $\text{BiAlO}_3$  (SUCHANICZ, J.; SUMARA, I. J.; KRUZINA, 2011), (WANG *et al.*, 2016) (YANG; WU; SINCLAIR, 2017).

A estrutura do NBT é do tipo perovskita de forma que dopagens com elementos de terras raras deu abertura a um leque de possibilidades voltado para as aplicações fotoluminescentes. A larga flexibilidade da matriz cúbica capaz de se adaptar ao tamanho dos íons do composto traz a riqueza de se trabalhar com cerâmicas piezoelétricas com esse tipo de estrutura (LONGO *et al.*, 2010). As propriedades de fotoluminescência alinhadas a piezoeletricidade nos levam a dispositivos de acoplamento, sensores e materiais multifuncionais que correspondem a uma tendência no ramo de física e engenharia de materiais.

Tendo em vista as possibilidades em aplicações de dispositivos multifuncionais que o NBT dopado com terras raras proporciona, o objetivo central do presente trabalho é investigar as propriedades do composto NBT quando dopado com o elemento químico samário (Sm) em baixas concentrações, ou seja,  $\text{Na}_{0.5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$  para  $x = 0,5\%$ ,  $1,0\%$ ,  $1,5\%$  e  $2,0\%$ . Para tal, utilizaram-se as técnicas experimentais de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopias de absorção UV-Vis, Raman e de Fotoluminescência.

### 1.3 Organização do Trabalho

O trabalho está organizado numa sequência lógica, encadeada e normalmente adotada por outras dissertações de mestrado. No Capítulo 2 é feita uma breve revisão sobre o material e suas características. O Capítulo 3 é referente aos procedimentos experimentais realizados ao longo do trabalho. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e as discussões desses resultados. Finalmente o Capítulo 5 encerra a dissertação com as conclusões do estudo e algumas perspectivas para continuidade do trabalho.

# Capítulo 2

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

### 2.1 Considerações Iniciais

O propósito desse capítulo é fazer uma breve revisão teórica das principais propriedades do material a ser investigado. Além disso, este capítulo colabora com o entendimento da motivação do trabalho e serve de introdução para os resultados encontrados no decorrer dessa dissertação.

### 2.2 Piezoeletricidade

Materiais dielétricos (também chamados de isolantes elétricos) tratam-se de materiais não condutores que podem ser polarizados por campos elétricos suficientemente fortes. A propriedade inerente a alguns desses materiais de desenvolver um deslocamento dielétrico (ou polarização) em resposta a uma força aplicada é conhecida como piezoeletricidade. (WEI, 2015). A piezoeletricidade é dividida em dois fenômenos principais: direto e indireto. A piezoeletricidade direta trata-se da conversão da energia mecânica em energia elétrica enquanto que na piezoeletricidade indireta, ocorre a deformação mecânica ao se aplicar um campo elétrico a um material piezoelétrico (THIRUVELSELVAM, 2018).

Para um material ser piezoelétrico, uma condição deve ser atendida: seu grupo cristalográfico não deve apresentar um centro de simetria. Há 20 grupos cristalográficos que não são centrossimétricos dentre os 32 grupos existentes, consequentemente, todo cristal



pertencente a um desses grupos é piezoelétrico. Quando um cristal não centrossimétrico é submetido a uma pressão mecânica, ocorre um deslocamento assimétrico dos íons e uma modificação do dipolo elétrico interno. (TRIOUX, 2016)

Nos materiais piezoelétricos tem-se que a carga induzida por unidade de área depende linearmente da deformação aplicada. Esse efeito permite aplicação promissora em geradores, atuadores, sensores e transdutores. (WEI, 2015). O principal exemplo de uso de material piezoelétrico é o quartzo que é usado para controle de tempo e frequência em relógios, computadores e telefones celulares. Seu uso advém principalmente da sua alta estabilidade térmica e alta qualidade mecânica.

Além disso encontram-se materiais piezoelétricos nas áreas de ultrassonografia e testes não destrutivos. Seus principais representantes são as cerâmicas que desde os anos 60 se mostram materiais piezoelétricos fortes e até hoje podem ser encontradas em muitas aplicações da vida cotidiana. Por exemplo, o isqueiro emprega a deformação de uma cerâmica piezoelétrica para criar altas voltagens, levando a faíscas e ignição do gás. Os dentistas, a fim de melhorar o conforto do paciente, também usam instrumentos constituídos de motores piezoelétricos de forma a manter um controle preciso do movimento durante as raspagens dentárias. (TRIOUX, 2016)

## 2.3 Titanato de Bismuto e Sódio (NBT)

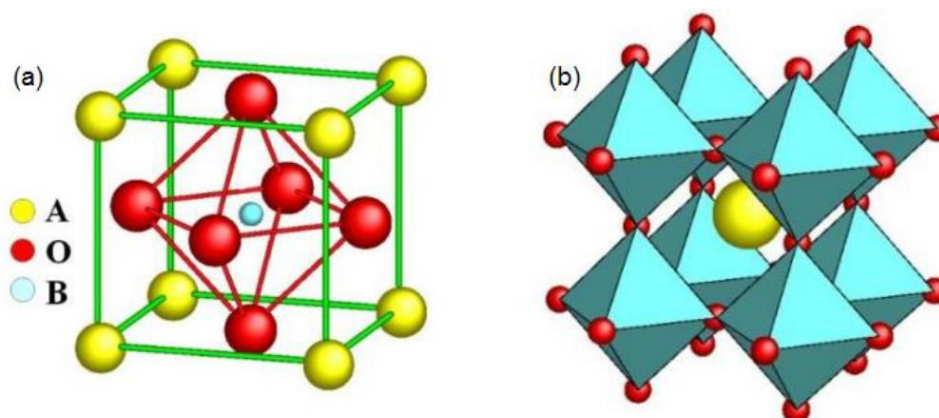
Desde sua descoberta por Smolenskii em 1960, o titanato de bismuto e sódio  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , comumente conhecido como NBT, tem sido estudado como um candidato a cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo devido a sua forte ferroeletricidade, grande polarização remanescente ( $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), constante piezoelétrica ( $d_{33} = 73 \text{ pC/N}$ ) e alta temperatura de Curie ( $T_c = 320^\circ\text{C}$ ) (XIA *et al.*, 2017) (MUNEESWARAN *et al.*, 2017). A seguir são listados alguns aspectos do NBT.

### 2.3.1 A estrutura tipo perovskita

Atualmente, perovskitas representam uma classe materiais com características únicas, elas têm sido amplamente empregadas em diversas aplicações tecnológicas como sensores, filtros, capacitores, osciladores, transdutores, células fotovoltaicas, motores entre outros

(QUIROGA, 2015) (GIORGI; YAMASHITA, 2014). A estrutura perovskita, conhecida desde a descoberta do mineral  $\text{CaTiO}_3$  em 1839, compreende o arranjo de fórmula química  $\text{ABC}_3$  onde íons do sítio B são coordenados por um octaedro de íons no sítio C. O mineral foi descoberto por Gustav Rouse mas passou a ser chamado assim em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski.

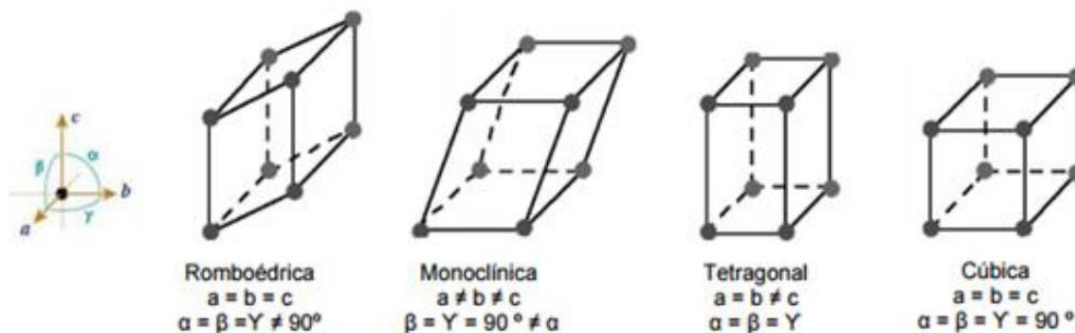
Uma subclasse dos cristais perovskita são os óxidos  $\text{ABO}_3$  que são formados por octaedros de oxigênio intercalados por cátions A, em uma estrutura cubo-octaédrica. No centro de cada octaedro localizam-se os cátions B coordenados por 6 ânions de oxigênio que por sua vez estão dispostos nos vértices dos octaedros, como mostra a Figura 2.1 (a). Na Figura 2.1 (b) a mesma estrutura pode ser vista com os octaedros  $\text{BO}_6$  e os cátions A. Pode-se simplesmente imaginar uma estrutura cúbica de face centrada com um átomo adicional no centro do cubo de forma que o número de coordenação dos íons do sítio A é 12, enquanto dos íons do sítio B é 6.



**Figura 2.1** – Estrutura de óxidos perovskita sob duas perspectivas: em (a) pode-se visualizar o cubooctaédro e em (b) os octaedros  $\text{BO}_6$  em torno do íon A. Retirado de (OLIVEIRA, 2015).

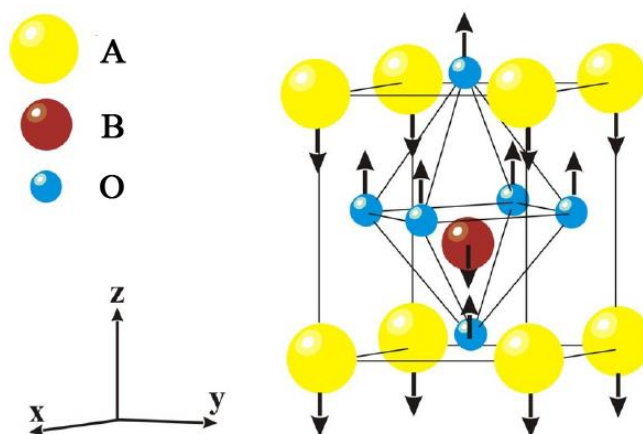
A estabilidade simétrica de uma estrutura perovskita é bastante baixa e, até o momento, não há uma completa compressão a respeito da origem das forças físicas ou do tratamento dessas forças atuantes sobre os íons. Porém a comunidade acadêmica já aceita que nas mudanças de fase o octaedro de oxigênios tende a se inclinar ou girar a fim de reduzir a energia do sistema. O processo que leva o conjunto de oxigênios a sua nova configuração não é totalmente entendido e tampouco obedece majoritariamente a uma única força. O que ocorre é uma espécie de competição entre as várias forças do sistema que se equilibram no melhor balanço estrutural da molécula. Uma vez que a energia relacionada a mudança de simetria é relativamente baixa, bastam poucos graus para a molécula mudar o equilíbrio de forças e, consequentemente, suas propriedades. Alguns fenômenos como, por exemplo, a piezoelectricidade estão intimamente ligados a estas transições (GFAMa, 2018)

Em geral, a simetria cúbica é a que se estabiliza nas perovskitas em temperaturas mais elevadas. Ao diminuir a energia térmica outras simetrias derivadas passam a se estabilizar como romboédrica, monoclinica, tetragonal ou ortorrômbica (ver Figura 2.2) por meio de pequenos deslocamentos dos íons e distorções do octaedro de oxigênios (GFAMa, 2018).



**Figura 2.2** - Comparativo de algumas fases nas quais a estrutura perovskita se estabiliza. Retirado de (GFAMa, 2018).

A título de exemplo, a transição de fase da simetria cúbica para tetragonal ocorre com íons sofrendo pequenas translações de forma a rearranjar a estrutura para uma configuração de menor energia. Nesse tipo de transição, que é denominada transição displaciva, os cátions dos sítios A e B fazem um movimento no sentido contrário aos ânions de oxigênio, como pode ser visualizado na Figura 2.3 (GFAMa, 2018).



**Figura 2.3** - Esquema do deslocamento iônico da transição de simetria cúbica para tetragonal. Retirado de (GFAMa, 2018).

### 2.3.2 Cerâmicas Livres de Chumbo vs PZT

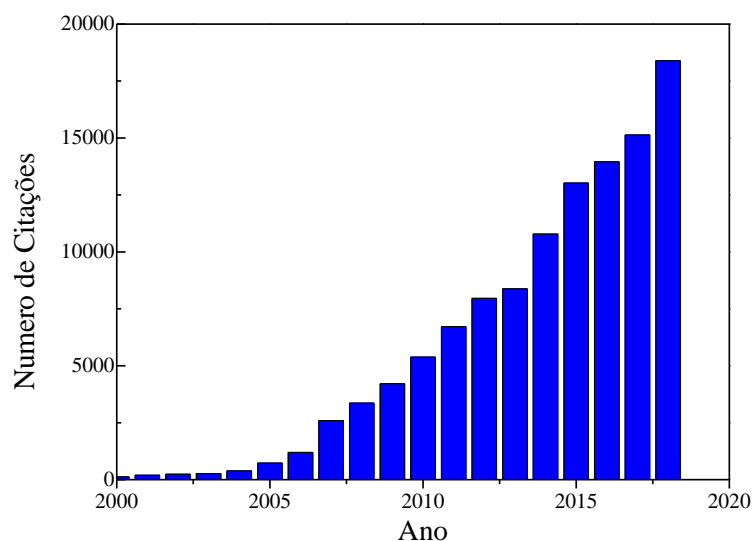
O Titanato-Zirconato de Chumbo (PZT) de fórmula química  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  é uma cerâmica piezoelétrica que está há mais de 50 anos no mercado. A grande presença do PZT

em diversas aplicações eletromecânicas se deve a seus bons valores de grandezas de interesse. Seus melhores valores aparecem por volta de  $x = 0,48$  exibindo elevado campo coercitivo  $E_C = 7 \text{ kV/cm}$ , coeficiente piezoelétrico  $d_{33} = 1223 \text{ pC/N}$  e alta temperatura de Curie  $T_C = 395^\circ\text{C}$  (XIE, 2013). Entretanto a presença de chumbo (Pb,  $Z = 82$ ) em sua fórmula encontra barreiras ao se deparar com as políticas de meio-ambiente e a própria conscientização ambiental que está mais presente no século XXI.

Apesar do elemento chumbo apresentar ocorrência natural nos solos, sua presença no ambiente pode levar à extinção da vegetação, intoxicação da fauna e contaminação das águas superficiais (SOUZA; KONRAD; GONÇALVES JR, 2016). Além disso, o Pb pode gerar problemas de saúde aos seres humanos que vão desde dores de cabeça até problemas mais graves como retardo mental na primeira infância e câncer nos pulmões, rins e cabeça (GORDON; TAYLOR; BENNETT, 2002) (STEENLAND, K.; BOFFETTA, P. 2000).

A presença de chumbo no PZT é maior que 60% em peso (IBN-MOHAMMED *et al.*, 2017) e a manipulação desde as etapas de produção até as etapas finais de descarte da cerâmica tem contribuído com a contaminação do meio ambiente. O parlamento europeu, desde julho de 2006, adotou diretrizes que restringem o uso de substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos como estímulo a busca de materiais mais seguros. Porém a norma prevê exceções como o uso de PZT em aplicações piezoelétricas, a boa notícia é que essas normas são revisadas a cada quatro anos de forma a buscar a eliminação total dos materiais nocivos ao encontrar-se materiais substitutos (RÖDEL *et al.*, 2009) (QUIROGA, 2015).

Nesse cenário, a ascensão exponencial do NBT e algumas outras cerâmicas piezoelétricas dentro da comunidade científica se deu, principalmente, por consistirem de cerâmicas livres de chumbo. A Figura 2.4 mostra o número de citações em temas relacionados a materiais piezoelétricos livres de chumbo no período de 2000 a 2018 segundo a base *Web of Science*.



**Figura 2.4** – Número de citações em temas relacionados aos materiais piezoelétricos livres de chumbo. Gráfico obtido a partir dos dados retirados no site [www.webofscience.com/](http://www.webofscience.com/) em 20 de dez. 2018.

Dentre as cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo se destacam o niobato de sódio e potássio ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) ou KNN, os derivados de titanato de bário  $\text{BaTiO}_3$  e o NBT. As soluções de  $\text{BaTiO}_3$  têm excelentes performances, entretanto suas aplicações são limitadas uma vez que os compostos apresentam baixas temperaturas de Curie ( $T_C = 120^\circ\text{C}$ ) comprometendo o uso em dispositivos que atuam em condições extremas. O KNN, que se trata de uma solução sólida de um ferroelétrico e um anti-ferroelétrico, possui alta temperatura de Curie ( $T_C = 420^\circ\text{C}$ ) e um ótimo coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$ , porém sua baixa estabilidade à temperatura ambiente devido a uma transição de fase compromete seu uso em alguns componentes (HUANG *et al.*, 2018).

O NBT, por sua vez, possui forte ferroeletricidade, grande polarização remanescente ( $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) e elevada temperatura de Curie ( $T_C = 420^\circ\text{C}$ ) se mostrando um material promissor. Entretanto, na confecção de dispositivos e pastilhas, a volatilidade do elemento Bismuto (Bi) favorece a condutividade elétrica do material dificultando o seu polimento adequado. Alguns estudos com substituições por outros materiais foram recentemente publicados, por exemplo, as cerâmicas do tipo  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ,  $(1-x)[0.8\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.2\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-x\text{BiCoO}_3$  e  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiAlO}_3$ , entre outros (HIRUMA *et al.*, 2008), (MA *et al.*, 2012), (DU *et al.* 2013), (WANG *et al.*, 2016) (YANG; WU; SINCLAIR,

2017). Diversos trabalhos apontam para uma outra direção: as dopagens com metais de terras raras citadas na próxima seção deste capítulo.

## 2.4 NBT e terras raras

A luminescência de terras raras em óxidos do tipo perovskita não se trata de uma novidade na área acadêmica. Durante as décadas de 60 e 70 ela foi ativamente estudada com interesses voltados para ferroeletricidade, transições de fase e propriedades semicondutoras, como no trabalho de Makishima e colaboradores (MAKISHIMA; HASEGAWA; SHIONOYA, 1962). Por outro lado, nos últimos anos materiais ferroelétricos tiveram aplicações em vários campos desde equipamentos médicos até armazenamento de informações. Nesse sentido, os óxidos ferroelétricos dopados com terras raras são de interesse particular pois com eles pode-se fabricar dispositivos simples que tiram vantagens de suas propriedades óptico-elétricas e ópticas não-lineares (SHEN; LIU, Q.; LIU, Q.F., 2004) (ZANNEN et al., 2014). Além disso, alguns trabalhos demonstram que materiais ferroelétricos dopados com terras raras (mais especificamente com lantanídeos), apresentam alta ferroeletricidade bem como alta fotoluminescência eficiente (HUANG *et al.*, 2018). Dessa forma, vê-se a possibilidade de se trabalhar não somente com piezoeletricidade ou fotoluminescência, mas com ambas as propriedades acopladas em um único composto multifuncional.

Os íons de sódio e bismuto têm valências +1 e +3, respectivamente, o que por si só abre um amplo leque de substitutos isovalentes, autores como Quan *et al.* (QUAN *et al.*, 2015) afirmam que o raio dos íons substituintes tem um papel importante na modificação da estrutura do cristal determinando as propriedades ópticas e ferroelétricas das cerâmicas obtidas. Indo ao encontro dessa informação, Muneeswaran *et al.* (MUNEESWARAN *et al.*, 2017) afirmam que as propriedades ferroelétricas e piezoeelétricas do NBT são aprimoradas no contorno de fase morfotrópico (MPB), a qual separa as fases tetragonal e romboédrica obtidas da substituição nos sítios A e B de íons de diferentes raios.

Diante de todas essas informações a dopagem do NBT com terras raras atraiu a atenção para o desenvolvimento de componentes multifuncionais. Na literatura encontram-se trabalhos com substituições como Praseodímio ( $Z = 59$ ), Neodímio ( $Z = 60$ ), Samário ( $Z = 62$ ), Disprósio ( $Z = 66$ ), Érbio ( $Z = 68$ ) e Itérbio ( $Z = 70$ ) (DU *et al.*, 2013), (ZANNEN

*et al.*, 2014), (WANG *et al.*, 2016), (XIA *et al.*, 2017 ), (KANDULA; ASTHANA; RAAVI, 2018), (SHI *et al.*, 2018).

O objeto de estudo deste trabalho são as substituições com samário (Sm), uma terra rara pertencente aos lantanídeos conhecida por ser componente de fortes ímãs SmCo. Outras aplicações do samário são: o uso em vidros de absorção infravermelha, absorvedor de nêutrons em reatores nucleares e fabricação de lasers. Entretanto, estudos mais recentes indicam também seu potencial uso em *phosphors* (ZHANG *et al.*, 2018) (CHO, 2018) devido a sua boa performance fotoluminescente, emitindo radiação em faixas do laranja ao vermelho.

Na literatura dentro, do campo de estruturas perovskitas, por exemplo, estudos foram conduzidos fazendo uso de Sm em SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub> (LONGO *et al.*, 2010), (PINATTI *et al.*, 2016), (SATAPATHY; SINHA, 2018) entre outros como o próprio NBT (HUANG *et al.*, 2018). Este trabalho se propõe a investigar os efeitos ópticos e estruturais provocados pelo Sm ao entrar na matriz NBT no lugar de seu isovalente Bi, possivelmente criando defeitos dentro do *band gap* da amostra.

## 2.5 Processos de Transferência de Energia

O termo *transferência de energia* é usado para descrever a transferência de excitação eletrônica entre duas espécies químicas ou entre dois grupos de uma mesma molécula. No caso em que a transferência ocorre entre duas moléculas idênticas é chamado de *migração de energia* (BERLMAN, 1973).

Os processos de transferência de energia são divididos entre radiativos e não radiativos. Os processos radiativos, também conhecidos como processos triviais, acontecem em 2 etapas: a emissão física de um fóton do doador e depois sua absorção pela molécula receptora sem que haja uma interação direta entre os dois. Nesse tipo de processo a eficiência é dada pela sobreposição entre a fluorescência do doador D e absorbância do receptor A (BERLMAN, 1973).

Os processos não radiativos acontecem em uma única etapa: a *desexcitação* da espécie química doadora D simultaneamente a excitação da espécie química receptora A. Nesse caso somente são considerados fótons virtuais uma vez que deve haver interação entre as partes de forma que a presença do receptor afeta o tempo de vida do doador.

A situação acima é um caso onde a relaxação vibracional é mais rápida que a transferência de energia. Uma vez que a transferência de ressonância envolve frequência que é comum ao espectro de emissão do doador e ao espectro de absorção do receptor, segue que quanto mais larga a sobreposição espectral, maior o número de possíveis transições acopladas e maior a probabilidade de transferência de energia (BERLMAN, 1973).

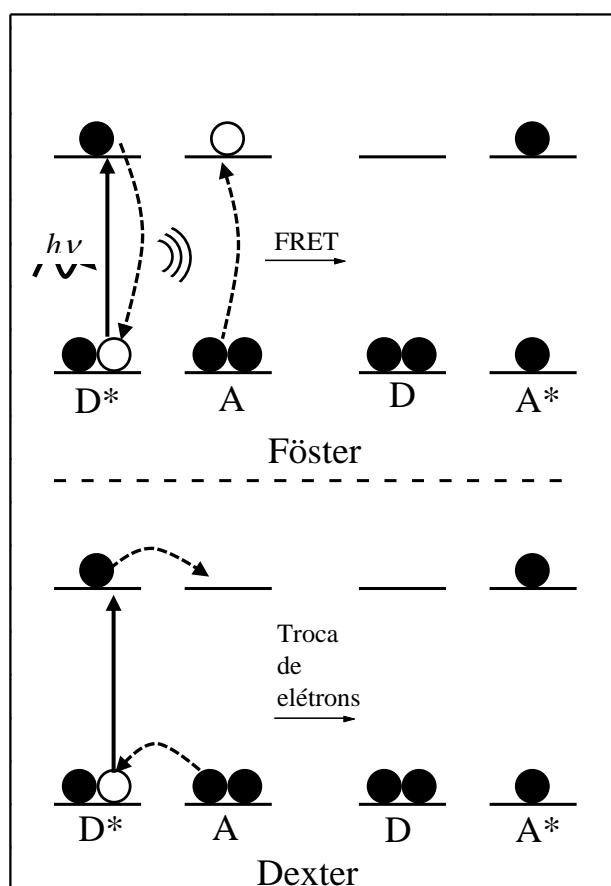
Diferentes tipos de transferência de energia mostram diferentes dependências com a distância. Dentro dos processos não radiativos tem-se transferência de energia assistida por interação dipolo-dipolo elétrico, também conhecida por transferência de energia por ressonância de Föster (FRET), o qual é um mecanismo de extinção dinâmica, uma vez que a transferência de energia ocorre quando o doador está no estado excitado.

O FRET é baseado na interação dipolo-dipolo clássico, ou seja, interação entre os dipolos de transição do doador (D) e do receptor (A) e é extremamente dependente da distância doador-receptor,  $R$ , caindo a uma taxa de  $1/R^6$ . O FRET também depende da sobreposição espectral do doador-aceitador e da orientação relativa dos momentos de dipolo de transição do doador e do receptor. O FRET pode ocorrer tipicamente em distâncias entre  $20 \text{ \AA} \leq D_{ef} \leq 200 \text{ \AA}$ .

Por outro dado, os mecanismos envolvendo a interação de troca, conhecido por mecanismos de Dexter, são outros mecanismos dinâmicos de extinção. A transferência de energia de Dexter é um fenômeno de curto alcance ( $10 \text{ \AA} \leq D_{ef} \leq 15 \text{ \AA}$ ) que diminui com  $e^{-R}$  e depende da sobreposição espacial dos orbitais moleculares do doador e do receptor, de modo que cada elétron envolvido na troca possa ocupar um nível eletrônico vizinho, prevalecendo assim, as curtas distancias entre D - A. (LAKOWICZ, 2006).

No processo de FRET, a radiação incidente é absorvida pelo íon doador (D), fazendo com que um elétron passe para um nível excitado de mais baixa energia do próprio íon D. Quando ocorre a transição de energia por Foster, o elétron de D retorna para o estado fundamental e, simultaneamente, um elétron de um íon absorvedor (A) passa para um nível de mais baixa energia do estado excitado do íon vizinho. Nesse caso não há transferência de carga entre os íons. Uma representação esquemática do processo de transferência de energia por ressonância de Föster (FRET) pode ser vista na Figura 2.5. Já no caso da transferência de energia pelo mecanismo de Dexter, após a absorção pelo íon D, o elétron do doador, no estado excitado, é transferido para o estado excitado de menor energia do aceitador vizinho, o qual transfere um elétron de volta para o nível fundamental do íon D (ver Figura 2.5).





**Figura 2.5** - Diagrama esquemático dos mecanismos de transferência de energia de Föster e Dexter.

## 2.6 Considerações Finais

Este capítulo relacionou-se com a motivação do trabalho mostrando, por exemplo, que na seara política internacional medidas estão sendo tomadas afim de diminuir impactos ambientais e na saúde do ser humano. Estes incentivos alinhados ao desenvolvimento de materiais multifuncionais apontam que o NBT, mais especificamente o NBTSm, é um material promissor por apresentar propriedades ópticas e eletromecânicas desejáveis nas áreas de fabricação de sensores, dispositivos de acoplamento e atuadores.

# Capítulo 3

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

---

### 3.1 Considerações Iniciais

Após a breve apresentação das características do material a ser estudado, este capítulo se atém aos procedimentos experimentais utilizadas para alcançar os objetivos da dissertação. Todos os meios utilizados são técnicas não destrutíveis a fim de manter a integridade das amostras.

### 3.2 Síntese

As amostras de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$  (NBT), com  $x = 0; 0,005; 0,01; 0,015$  e  $0,02$  foram sintetizadas por reação de estado sólido no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG) sob os cuidados do professor Adolfo Franco Junior. Essas amostras foram nomeadas NBT para  $x = 0$  e NBTSm5, NBTSm10, NBTSm15 e NBTSm20 para  $x = 0,005; 0,01; 0,015$  e  $0,02$ , respectivamente. Os reagentes químicos usados na síntese foram os compostos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , todos em pó e de extrema pureza (99,9%) fabricados pela Sigma-Aldrich. Os compostos foram submetidos a bolas de moagem de zircônia estabilizadas com ítria em meio a álcool numa garrafa de polivinila por 12 horas. Logo em seguida, foram secas e calcinadas por 2 horas a temperatura de  $800^\circ\text{C}$ .

Após calcinadas foram submetidas a uma nova moagem, misturados a ácido oleico e álcool polivinílico (PVA) e prensados em uma matriz de aço inoxidável para formar pastilhas.

Para este último passo, foi usado método de prensagem isostática a frio (CIP) abaixo de 350 MPa por 5 minutos, em seguida colocados dentro de uma mufla e aquecidos lentamente ( $3^{\circ}\text{C} / \text{min}$ ) até  $1100^{\circ}\text{C}$  por 3 horas em ar resultando em pastilhas de 9 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

### 3.3 Procedimentos experimentais em DRX

As medidas de Difração de Raios-X das amostras NBT e NBTSmx foram realizadas em um difratômetro modelo Rigaku (Ultima IV) pelo Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. A configuração escolhida foi  $\theta$ - $2\theta$  no intervalo de varredura  $20^{\circ}$  a  $80^{\circ}$ , passo de varredura 0,01 e velocidade  $0,05^{\circ}/\text{min}$ . A fonte emissora utilizada foi um tubo de cobre com  $K_{\alpha}(\text{médio}) = 1,5418\text{\AA}$ .

#### 3.3.1 Método de Rietveld

Posterior às medidas, os difratogramas de DRX foram tratados seguindo o método de Rietveld usando o programa GSAS com interface gráfica EXPGUI. A função de perfil utilizada foi a de tipo 4, ou seja, a função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987) com assimetria dos picos ajustada pela função de Finger (FINGER; COX; JEPHCOAT, 1994). O ajuste do background foi feito com uma função polinomial de primeiro tipo de Chebychev com 3 termos.

### 3.4 Procedimentos experimentais em Raman

Os dados de espectroscopia Raman foram obtidos por um espectrômetro LabRAM HR Evolution da marca HORIBA. O laser utilizado foi azul de comprimento de onda 405nm no

intervalo de medição de  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas no laboratório CNANO da Universidade de Brasília a temperatura próxima de 300K.

### **3.5 Procedimentos experimentais em PL**

As medidas de PL foram realizadas a 300K com o aparelho LabRAM HR Evolution do laboratório CNANO do Instituto de Física da Universidade de Brasília. O laser usado foi de comprimento de onda igual a 405nm com diferentes potências: de 100%, 50%, 25%, 10%, 5%, 3,2%, 1%, 0,1% e 0,01%, que se estendem de 30mW a 0,003mW. O intervalo de varredura estendeu-se de 410nm a 1000nm de comprimento de onda.

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

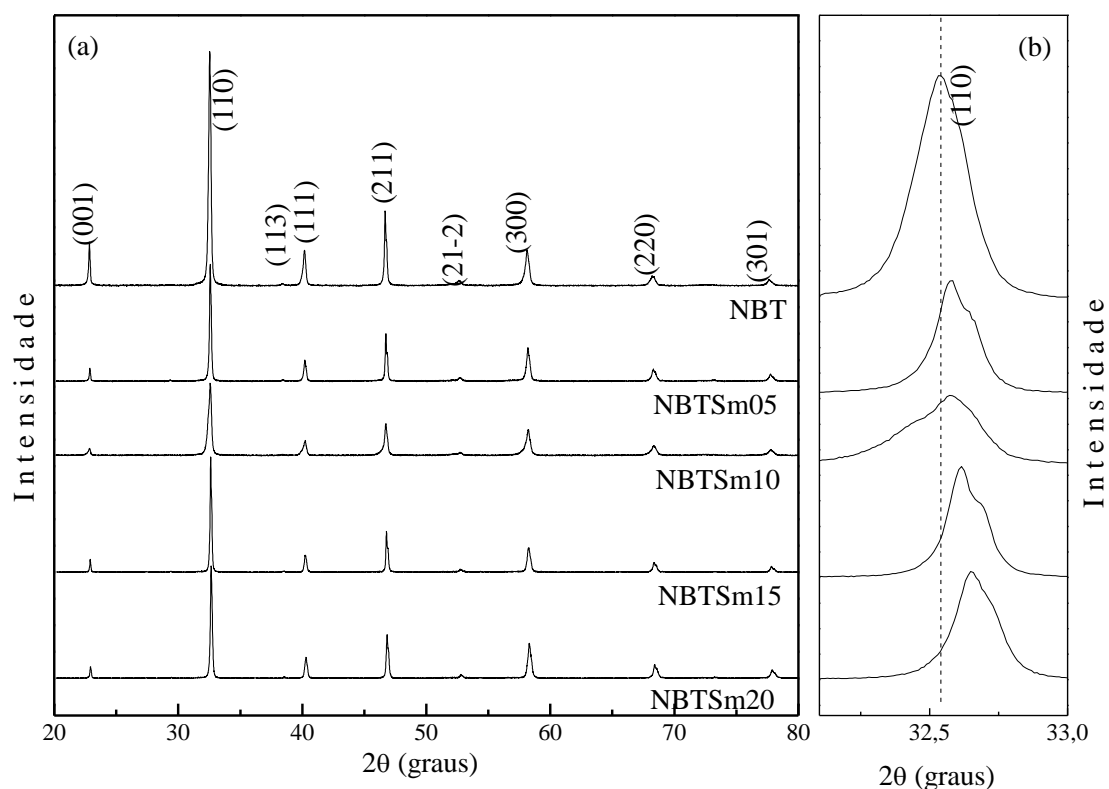
---

### 4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 4.1 mostra os padrões de difração de raios-X (DRX), no intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , correspondendo as amostras NBT ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ) e  $\text{NBTSm}_x$  ( $x = 0,005; 0,01; 0,015$  e  $0,02$ ). Todos os difratogramas são bem indexados como a estrutura do titanato de sódio bismuto (NBT), cristalizadas na fase perovskita. Não foi detectada a presença de fases secundárias, demonstrando que todos os íons de  $\text{Sm}^{3+}$  foram incorporados na estrutura do NBT.

Pode-se observar claramente na Figura 4.1(a) que tanto as intensidades relativas quanto as posições angulares dos picos de DRX mudam sistematicamente com o aumento do teor de  $\text{Sm}^{3+}(x)$ . Em comparação com a fase  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  pura, observam-se desvios óbvios nas posições dos picos para as amostras  $\text{NBTSm}_x$ . Pode-se notar na Figura 4.1(b) que o pico de difração (110) se desloca para o lado de mais altos ângulos com o aumento do teor de íons  $\text{Sm}^{3+}$ . Este comportamento está de acordo com o menor raio iônico do  $\text{Sm}^{3+}$  ( $0,96 \text{ \AA}$ ) quando comparado com o  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1,030 \text{ \AA}$ ) (HUANG *et al.*, 2018).

A fim de entender melhor as mudanças estruturais induzidas pela troca dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$  por íons de  $\text{Sm}^{3+}$ , todos os difratogramas foram analisados usando o Método de Rietveld. Para isso foi utilizado o programa GSAS e a interface gráfica EXPGUI como relatado no Capítulo 3.



**Figura 4.1 - (a) Padrões de DRX da fase pura da estrutura NBTSm<sub>x</sub> (x= 0; 0,005; 0,01; 0,015 e 0,02). (b) Ampliações dos padrões de DRX mostrando detalhes da região em torno do pico (110).**

Como relatado anteriormente (Capítulo 2) materiais com fórmula química do tipo ABC<sub>3</sub> são formados por cátions B coordenados por um sítio octaédrico compartilhados com seis ânions no sítio C. Por sua vez, o cátion no sítio A ocupa um cubo-octaedro compartilhado com doze ânions do sítio C. No presente estudo, a estrutura ABC<sub>3</sub> é formada por ânions de O<sup>2-</sup> ocupando os sítios C, cátions de Na<sup>1+</sup>, Bi<sup>3+</sup> e Sm<sup>3+</sup> ocupando os sítios A e cátions Ti<sup>4+</sup> ocupando os sítios B.

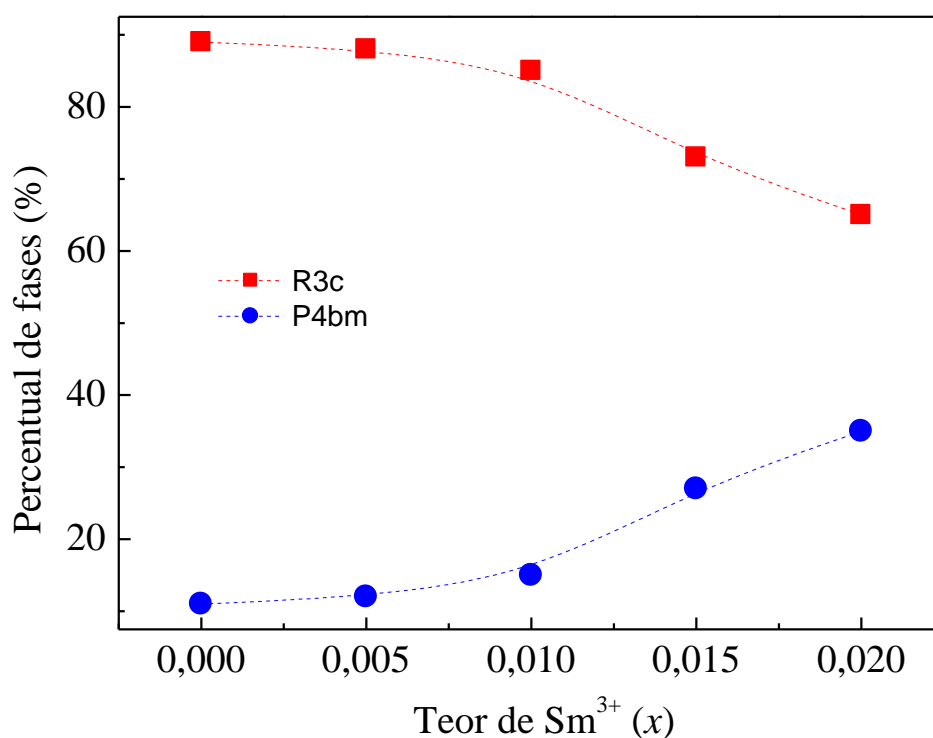
É amplamente relatado na literatura que o composto Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub> (NBT) passa por duas transições de fase estruturais sucessivas conforme sua temperatura é abaixada sob pressão atmosférica. Transforma-se da estrutura cúbica (grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ) para a tetragonal ( $P4bm$ ) a 813 K e, finalmente, para a estrutura romboédrica ( $R3c$ ) para temperaturas abaixo de 573 K (AKSEL *et al.*, 2012). Contudo, existem vários trabalhos revelando a coexistência de diferentes fases cristalográficas em todos os intervalos de temperatura. Foi observado que no intervalo de temperatura de 573-673 K as fases romboédrica e tetragonal coexistem (JONES; THOMAS, 2002) (ZHANG; GLAZER; BAKER, *et al.*, 2009). Trabalhos recentes, envolvendo compostos de NBT preparados e medidos a temperatura ambiente, têm mostrado que sua estrutura média é monoclinica (Cc)

em vez de romboédrica (MA; GUO; TAN, 2013) (AKSEL *et al.*, 2011). Por outro lado, outros trabalhos apresentam evidências da presença de inclusões da fase tetragonal ( $P4bm$ ) na fase romboédrica predominante (DORCET; TROLLIARD, 2008) BEANLAND; THOMAS, 2011). Em complemento, tem sido observado que quando o composto NBT é dopado, diferentes fases cristalográficas podem ser encontradas. Por exemplo, foi observado que quando dopado com 1% de ferro (Fe), sua estrutura é tetragonal ( $P4bm$ ) (AKSEL *et al.*, 2012), enquanto que dopado com 0,8% de alumínio (Al) sua estrutura é romboédrica (YANG; WU; SINCLAIR, 2017). Amostras de NBT dopadas com bário (Ba) demonstraram possuir estruturas romboédricas, romboédrica/tetragonal ou somente tetragonal dependendo do teor de Ba (SUCHANICZ; SUMARA; KRUZINA, 2011). Por sua vez, quando dopado com Sm, diferentes resultados são relatados na literatura. Xia e colaboradores verificaram a coexistência das fases romboédrica e tetragonal para dopagens inferiores a 0,3% de Sm, as quais sofrem transição para uma fase pseudo-cúbica com dopagens acima de 0,6% (XIA *et al.*, 2017). Raghavender e colaboradores, por outro lado, encontraram que os compostos  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) apresentam estrutura cristalina monoclinica (Cc) (RAGHAVENDER; KUMAR; PRASAD, 2006).

Assim, com o objetivo de determinar a fase cristalográfica predominante nas amostras de  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,02$ ), ajustes dos difratogramas de DRX pelo método de Rietveld foram testados utilizando-se diferentes fases cristalográficas. A Figura 4.3 mostra ampliações dos padrões de DRX obtido para amostras NBT e NBTSm20 e os resultados dos refinamentos obtidos pelo método de Rietveld, usando diferentes fases cristalográficas ( $P4bm$  – linhas vermelhas pontilhadas;  $R3c$  – linhas azuis tracejadas e  $yR3c + (1 - y)P4bm$  – linhas preta contínuas). Ajustes envolvendo a fase monoclina (Cc) foram testados e descartados devido aos altos valores encontrados para o coeficiente  $\chi^2$  (5 vezes mais alto que as outras fases). É evidente da Figura 4.3 que o melhor ajuste é obtido quando é considerada a coexistência das fases romboédrica ( $R3c$ ) e tetragonal ( $P4bm$ ), levando-se em conta as devidas proporções. Assim, a Figura 4.4 mostra os melhores ajustes obtidos para os padrões de DRX das amostras NBT e NBTSm20, de modo a levar em conta a coexistência dessas fases ( $yR3c + (1-y)P4bm$ ). Os valores de  $\chi^2$ , bem como os parâmetros de rede e a proporção entre as fases, obtidos a partir dos ajustes de todas as amostras testadas são mostrados na Tabela 4.1. Uma representação gráfica da relação percentual entre as fases cristalográficas  $P4bm$  e  $R3c$  é mostrada na Figura 4.2.

**Tabela 4.1** - Parâmetros de Rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  obtidos para as fases  $R3c$  e  $P4bm$ , suas respectivas proporções no volume total da estrutura cristalina das amostras NBT e NBTSmx, volume da célula unitária e os valores de  $\chi^2$ . Todos os valores foram obtidos a partir dos refinamentos pelo método de Rietveld.

| Amostras |        | %  | $a(\text{\AA})$<br>$\pm 0,001$ | $b(\text{\AA})$<br>$\pm 0,001$ | $c(\text{\AA})$<br>$\pm 0,001$ | $V(\text{\AA}^3)$<br>$\pm 0,01$ | $\chi^2$ |
|----------|--------|----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------|
| NBT      | $R3c$  | 89 | 5,491                          | 5,491                          | 13,504                         | 407,16                          | 6,52     |
|          | $P4bm$ | 11 | 5,518                          | 5,518                          | 3,935                          | 119,81                          |          |
| NBTSm05  | $R3c$  | 88 | 5,482                          | 5,482                          | 13,469                         | 404,77                          | 11,84    |
|          | $P4bm$ | 12 | 5,518                          | 5,518                          | 3,942                          | 120,03                          |          |
| NBTSm10  | $R3c$  | 85 | 5,475                          | 5,475                          | 13,455                         | 403,32                          | 12,05    |
|          | $P4bm$ | 15 | 5,513                          | 5,513                          | 3,886                          | 118,11                          |          |
| NBTSm15  | $R3c$  | 73 | 5,474                          | 5,474                          | 13,433                         | 402,52                          | 10,65    |
|          | $P4bm$ | 27 | 5,492                          | 5,492                          | 3,889                          | 117,30                          |          |
| NBTSm20  | $R3c$  | 65 | 5,474                          | 5,474                          | 13,433                         | 402,32                          | 9,65     |
|          | $P4bm$ | 35 | 5,491                          | 5,491                          | 3,881                          | 117,02                          |          |



**Figura 4.2** - Proporção das fases romboédrica  $R3c$  e tetragonal  $P4bm$  em função do teor de Samário presente nas amostras.



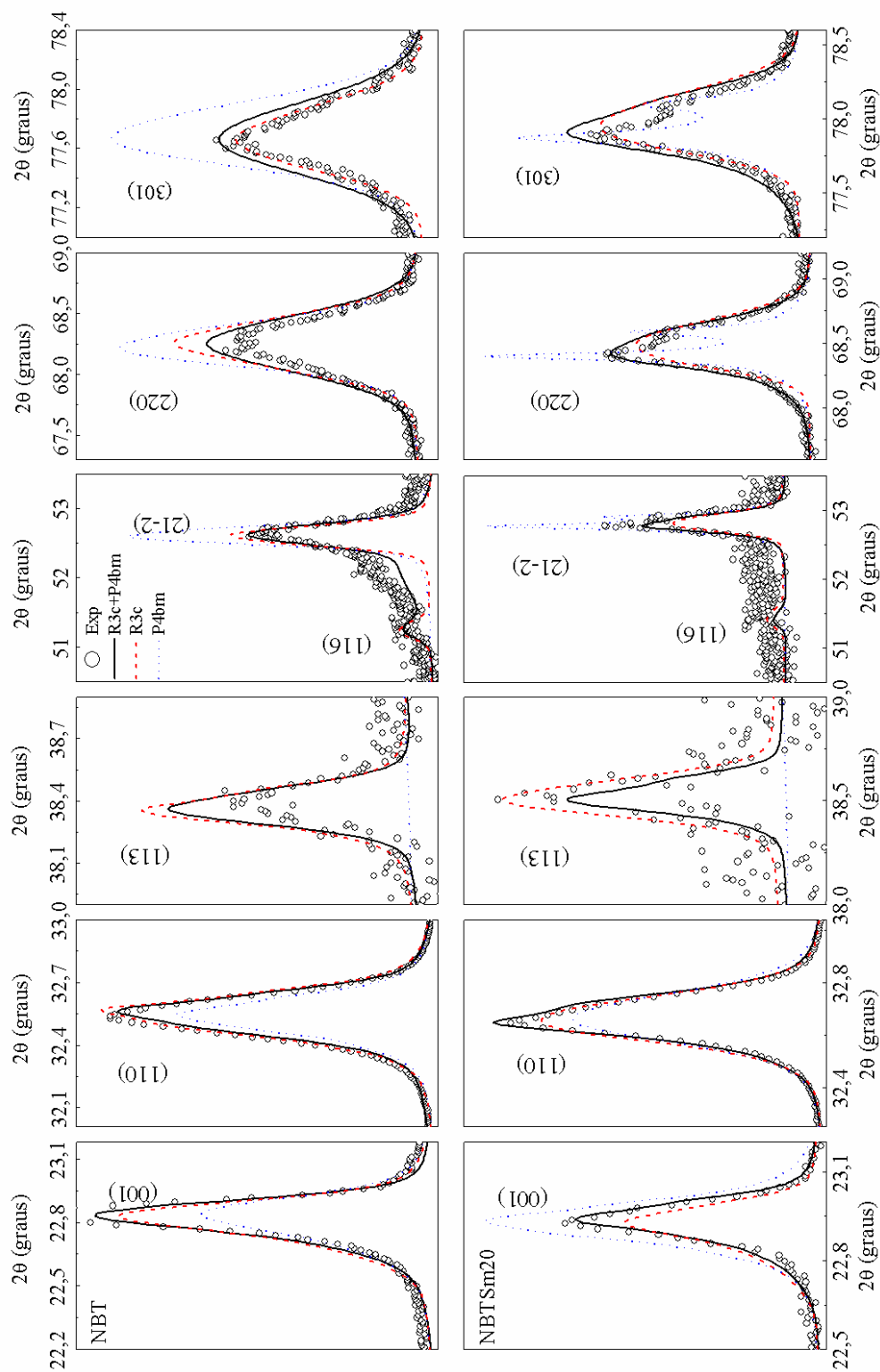


Figura 4.3 - (a) Ampliações dos padrões de DRX obtidos para as amostras NBT e NBTSm20 e os resultados dos refinamentos obtidos pelo método de Rietveld, usando diferentes fases cristalográficas (P4bm – linhas vermelhas pontilhadas; R3c – linhas azuis tracejadas e R3c + P4bm – linhas preta contínuas).

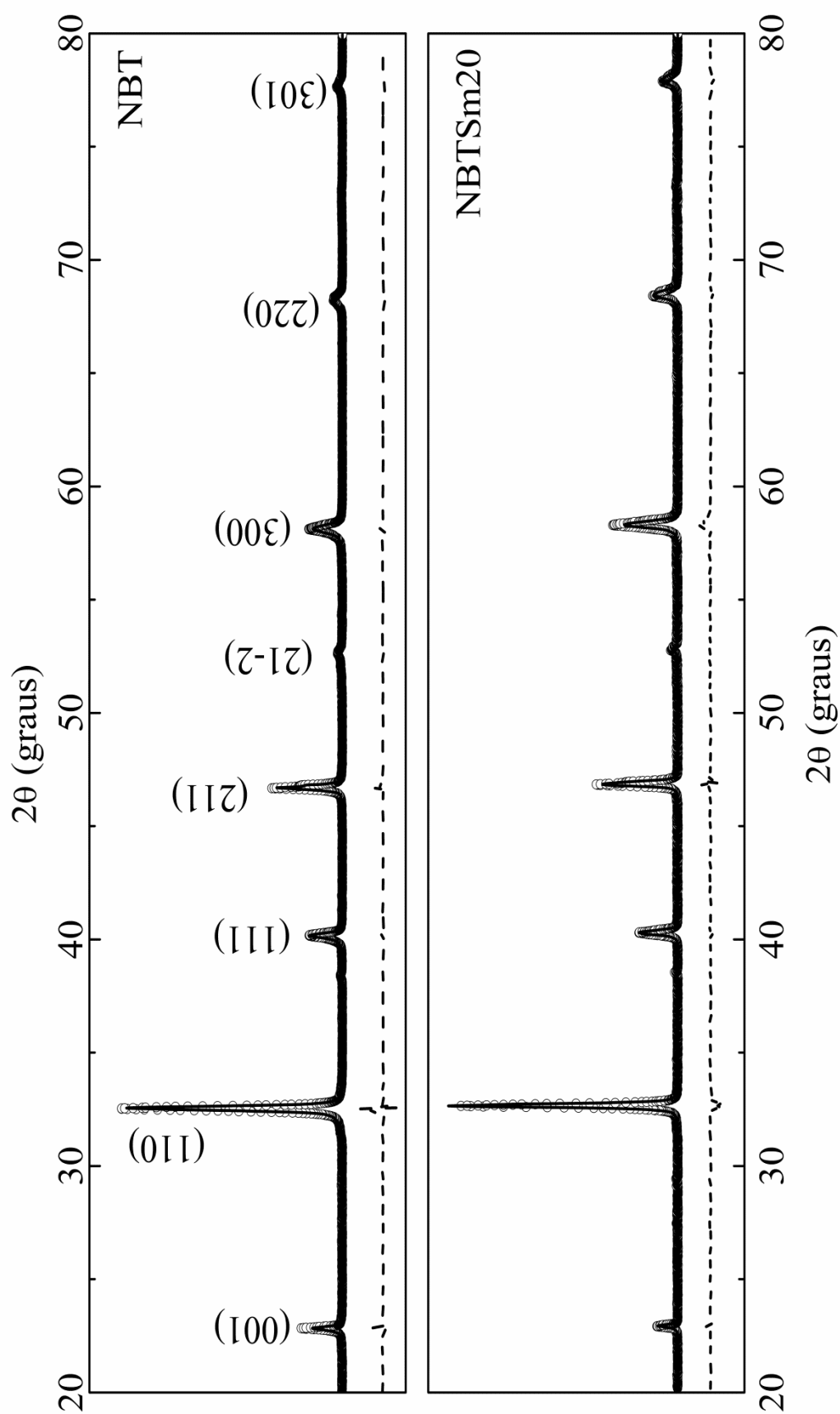


Figura 4.4 - Padrões de DRX obtidos para as amostras NBT e NBTSm20 e os resultados dos refinamentos obtidos pelo método de Rietveld usando as fases cristalográficas  $yR3c + (1 - y) P4bm$  – linhas pretas contínuas.

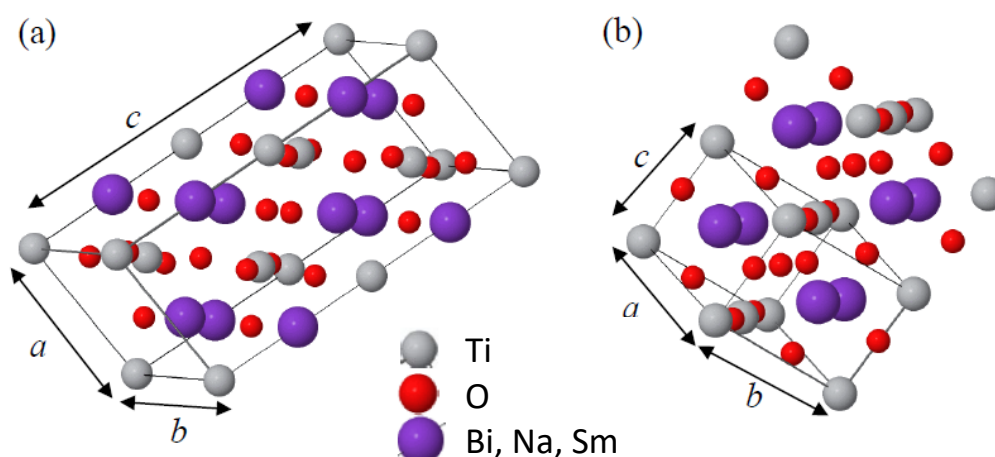


Figura 4.5 - Célula unitária ideal (a) romboédrica (R3c) e (b) tetragonal (P4bm) típicas da estrutura do composto NBT.

## 4.2 Absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorbância das amostras NBTSm $x$ , na região do UV-Vis são mostrados na Figura 4.6. A amostra NBT se mostra relativamente transparente para todos os comprimentos de onda entre 420 e 1400 nm. Contudo, uma ampliação do espectro de absorbância na região de 600 – 1400 nm (inserção na Figura 4.6) revela a presença de duas fracas bandas de absorção em torno de 820 e 1200 nm. Essas bandas podem estar relacionadas a defeitos na estrutura do cristal de NBT, tais como vacâncias (Na/Bi/Ti ou O) ou excítons/polarons, os quais geram estados de energias intermediários no *band gap* do composto (HUANG; LUO, 2017). Kotomin e colaboradores atribuíram à absorção em torno de 1200 nm a formação de polarons de buracos na estrutura perovskita (KOTOMIN *et al.*, 1999). Verifica-se ainda da Figura 4.6, que na região abaixo de 420 nm, a amostra NBT torna-se completamente absorvente, indicando uma borda de absorção óptica próxima da região UV.

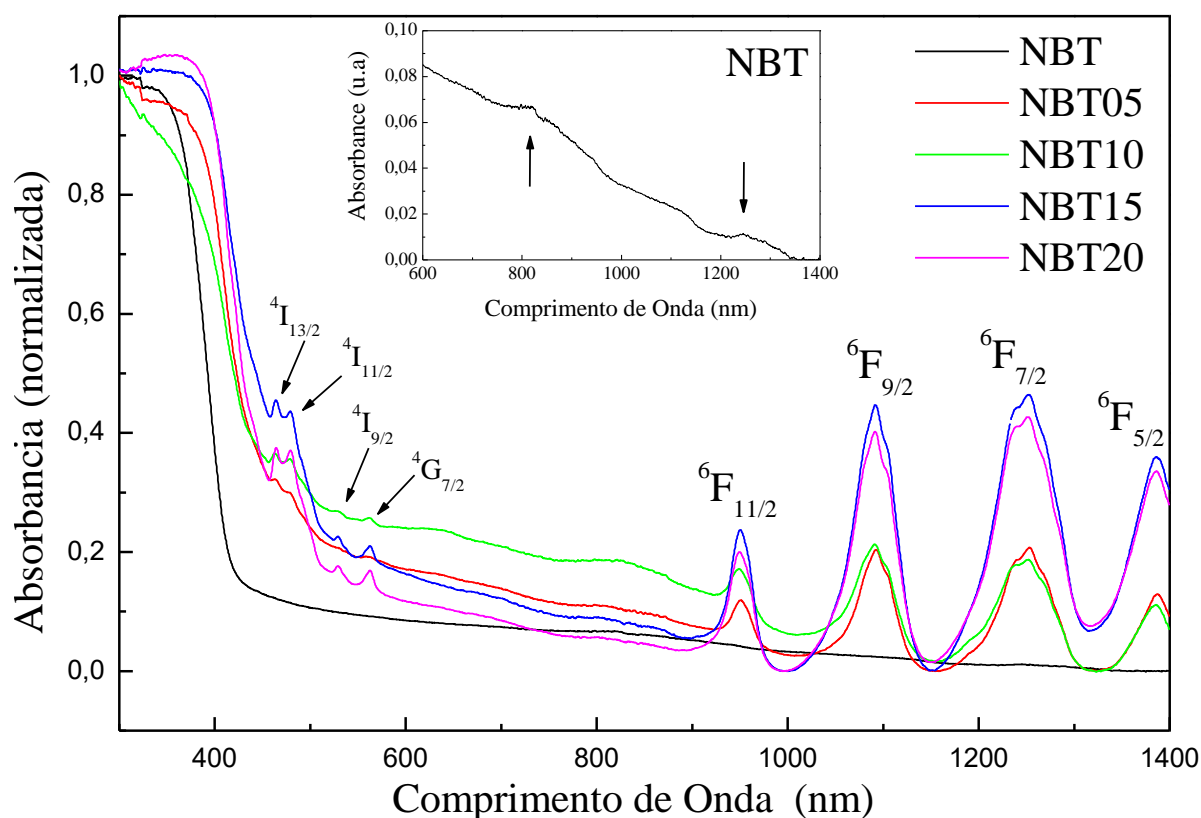


Figura 4.6 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras de NBT e NBTSmx.

É conhecido da literatura que as propriedades ópticas das perovskitas ferroelétricas são controladas, principalmente, pelos sítios octaédricos  $\text{BO}_6$  (no presente caso  $\text{TiO}_6$ ). A banda abaixo de 420 nm pode ser dividida em três regiões centradas em ~270, ~314 e ~360 nm. A banda em torno de 314 nm está em boa correspondência com a transferência de cargas entre os estados de mais alta energia da banda de valência do composto NBT (nível do  $2p(\text{O}^{2-})$ ) para os estados de mais baixa energia da banda de condução ( $3d(\text{Ti}^{4+}/6p(\text{Bi}^{3+}))$ ). Por sua vez, a banda centrada em ~360 nm está associada com a transição envolvendo a transferência de carga Metal-Metal ( $6s^2(\text{Bi}^{3+})/3d^0(\text{Ti}^{4+}) \rightarrow 6s^1(\text{Bi}^{4+})/3d^1(\text{Ti}^{3+})$ ) (BOUTINAUD *et al.*, 2012) (SELVADURAI *et al.*, 2015). No caso das amostras contendo  $\text{Sm}^{3+}$  pode-se também observar as transições  $\text{Sm}^{3+} (4f) \rightarrow \text{Ti} (3d)$  (BOUTINAUD *et al.*, 2012). Portanto, o deslocamento da banda de absorção para mais altos comprimentos de ondas, observados para as amostras NBTSmx, está associado com a absorção da excitação pelos íons de  $\text{Sm}^{3+}(4f)$  com posterior transferência de energia para os íons de  $\text{Ti}^{4+}(3d)$ .

As fracas bandas de absorção ópticas observadas em torno de 464, 479, 529 e 562 nm, nas amostras dopadas com  $\text{Sm}^{3+}$ , podem ser atribuídas às transições do estado fundamental do  $\text{Sm}^{3+}$  ( $^6\text{H}_{5/2}$ ) para os estados excitados  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$  e  $^4\text{G}_{7/2}$ , respectivamente (MAWLUD *et*

al., 2017). Em complemento, as intensas bandas de absorção presentes em, aproximadamente, 950, 1090, 1250 e 1385 nm estão associadas com as transições do estado fundamental do  $\text{Sm}^{3+}$  ( $^6\text{H}_{5/2}$ ) para os estados excitados  $^6\text{F}_{11/2}$ ,  $^6\text{F}_{9/2}$ ,  $^6\text{F}_{7/2}$  e  $^6\text{F}_{5/2}$ , respectivamente. Uma representação esquemática dessas transições é mostrada na Figura 4.7.

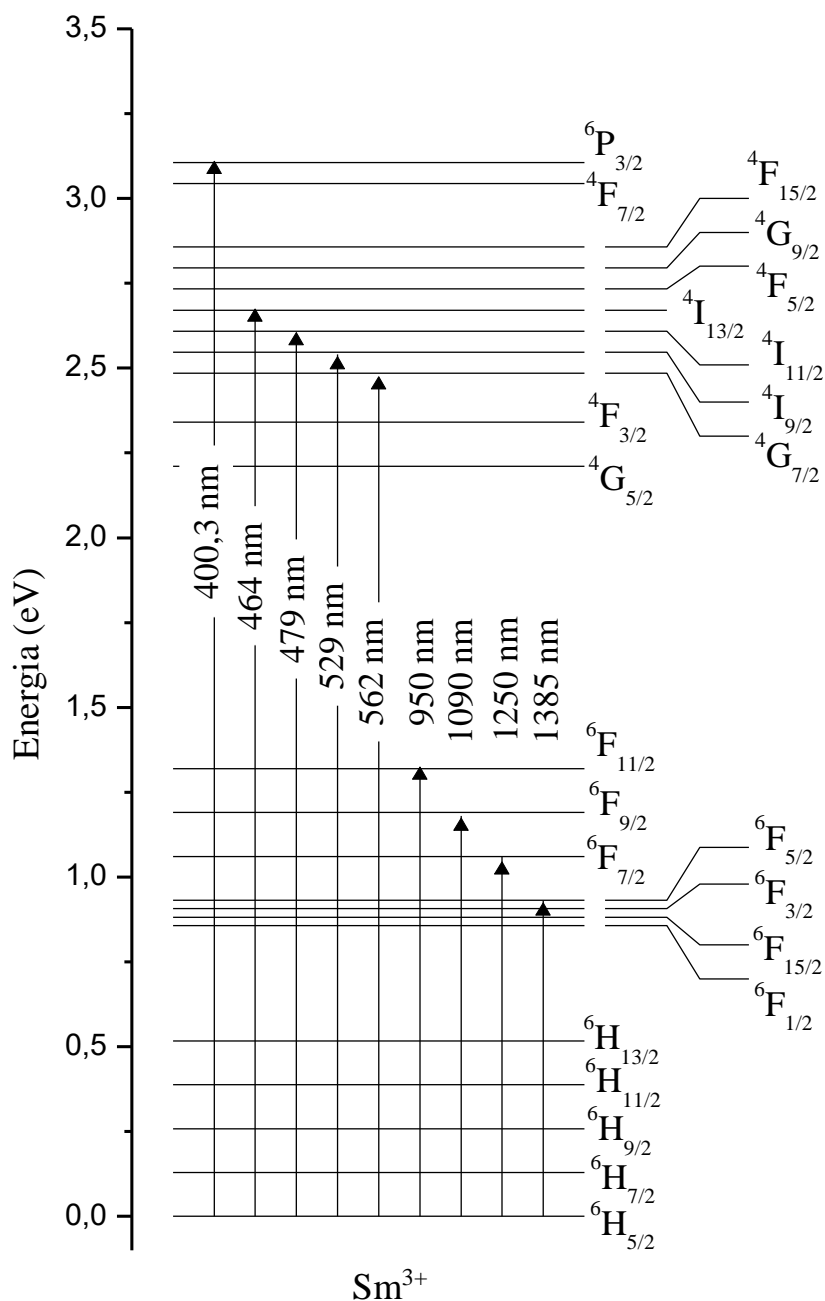


Figura 4.7 - Diagrama dos níveis de energias das transições de absorções do íon de  $\text{Sm}^{3+}$ .

Os *band gaps* ópticos, os quais são responsáveis pelas bordas de absorção dos compostos NBTSmx podem ser estimados a partir dos espectros de absorção óptica (Figura 4.6), extrapolando a borda de absorção para dentro do eixo de energia. O coeficiente de absorção em função da energia dos fótons na transição direta entre as bandas de valência e de condução pode ser expresso como:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad 4.1$$

onde  $A$  é uma constante,  $E_g$  é o *gap* de energia direta e  $h\nu$  é a energia da luz incidente. As curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  das amostras NBTSmx são mostradas na Figura 4.8. Note que, os *band gaps* das amostras NBTSmx decrescem sistematicamente com o aumento de teor de  $\text{Sm}^{3+}$ . Este comportamento evidência que os íons de  $\text{Sm}^{3+}$  de fato substituem os íons de  $\text{Bi}^{3+}$ , de forma a gerar novos subníveis dentro do *band gap* dos compostos NBTSmx, resultando na redução da energia de absorção dos fótons de excitação, como observado na Figura 4.8.

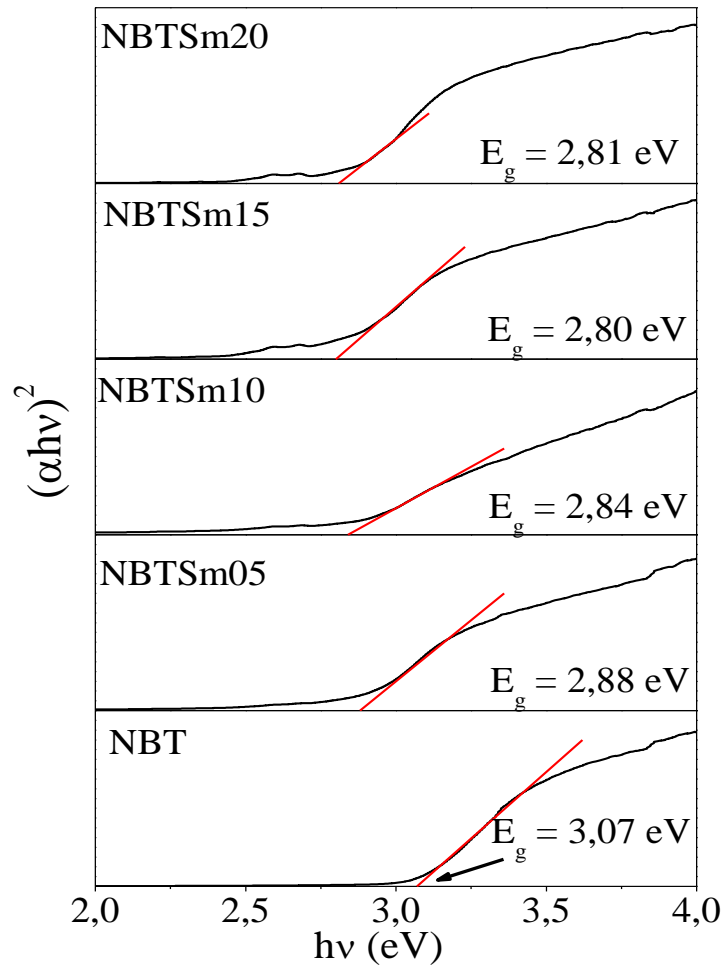


Figura 4.8 - Gráfico  $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$  obtidos a partir dos dados de UV-Vis das amostras NBT e NBTSmx.

### 4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman, realizadas a temperatura ambiente, das amostras NBT e NBTSmx ( $0,005 \leq x \leq 0,02$ ) são mostradas na Figura 4.9. Os picos largos, similar aos observados em outros trabalhos, são atribuídos à desordem no sítio A o que resulta na sobreposição de modos Raman devido à presença dos diferentes cátions de  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Na}^{1+}$  (JIANG; KOJIMA, 1999) (CHENG *et al.*, 2009) (ZHU *et al.*, 2013) (ZHU *et al.*, 2017) (HUANG *et al.*, 2018).

Ao se analisar as representações irredutíveis, no centro da zona de Brillouin ( $q \cong 0$ ), das fases cristalográficas tetragonal ( $P4bm$  – duas fórmulas química por célula unitária) e romboédrica ( $R3c$  – seis formulas química por célula unitária) presentes na estrutura das amostras de NBTSmx, como sugeridas pelos dados de DRX, verifica-se que a fase tetragonal é descrita por  $\Gamma_{30} = 5A_1 + 3A_2 + 1B_1 + 3B_2 + 9E_4$ . Onde os modos  $A_1$  e  $8E_4$  são ativos no tanto no infravermelho quanto no Raman. Os modos  $A_2$  são *silentes*, enquanto os modos  $A_1 + E_4$  são fônons acústicos e  $B_1 + 3B_2$  são ativos somente no Raman. A representação irredutível para a fase romboédrica é dada por  $\Gamma_{30} = 5A_1 + 5B_1 + 10E$ . Desses,  $4A_1 + 9E$  modos são modos ativos tanto no infravermelho quanto no Raman e  $5B_1$  são modos *silentes*. Por fim, os modos  $A_1 + E$  são modos acústicos (RUTH; SUNDARAKANNAN, 2016). Ademais, devido aos efeitos de longo alcance da força de Coulomb, todos os modos ópticos se dividem em modos LO (longitudinal óptico) e TO (transversal óptico). Por isso, os modos  $4A_1 + 9E$  são denominados modos polares.

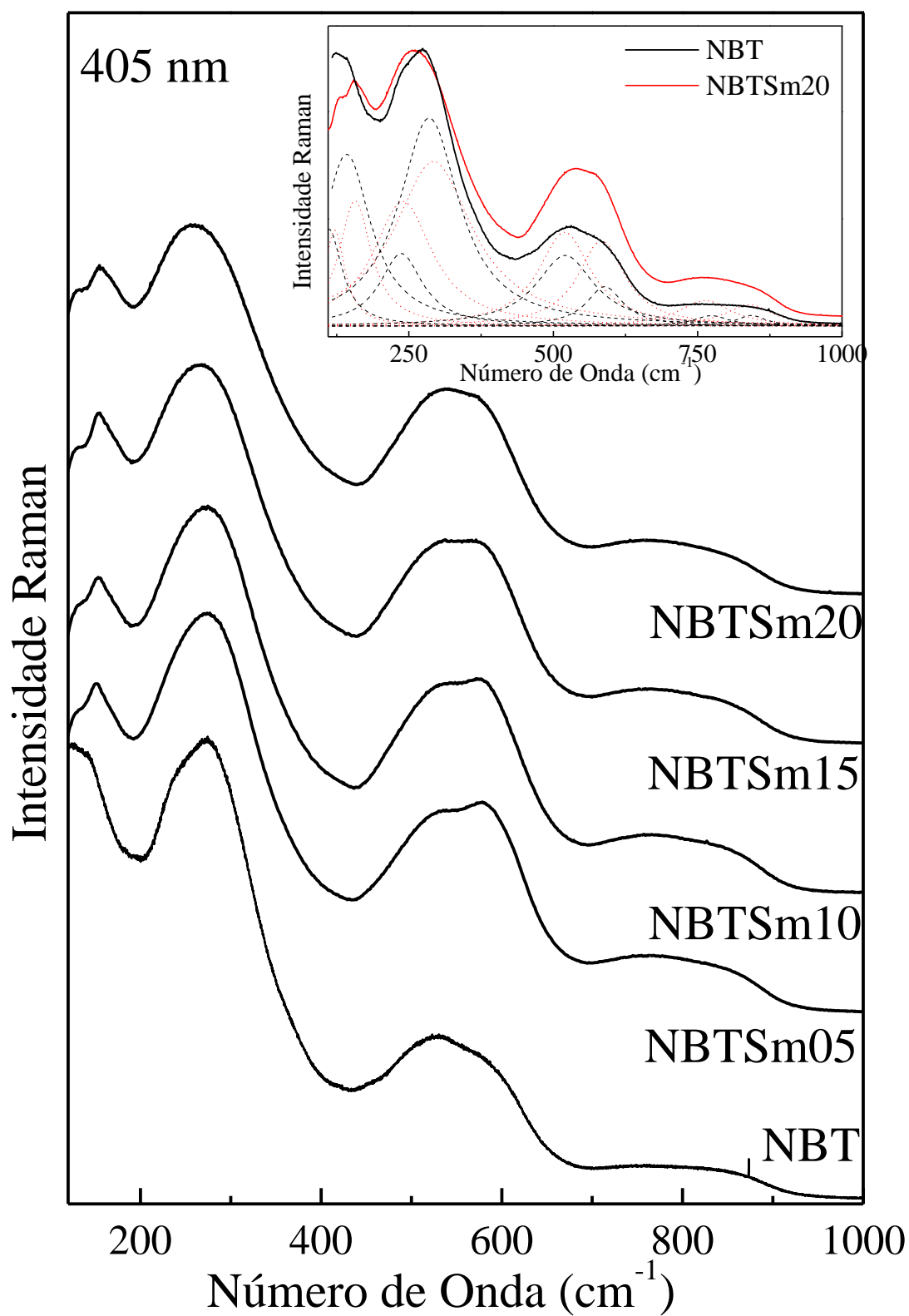


Figura 4.9 - Espectros Raman, realizados com a linha 405 nm, das amostras NBT e NBTSmx. A inserção mostra os espectros Raman das amostras NBT (linhas pretas) e NBTSm20 (linhas vermelhas) ajustados com curvas Lorentzianas.



Os espectros Raman dos compostos NBTSmx, mostrados na Figura 4.9, podem ser divididos em quatro regiões espectrais, geralmente denominadas A, B, C e D. É consenso na literatura que as bandas de mais baixas energias (banda A, centrada  $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ ) e mais altas energias (banda D, centrada  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ) estão associadas às vibrações dos cátions no sítio A ( $\text{Na}^{1+}/\text{B}^{3+}$ ) e dos ânions ( $\text{O}^{2-}$ ) no sítio C da estrutura do NBT, respectivamente (SELVADURAI *et al.*, 2015) (XIA *et al.*, 2017) (HUANG *et al.*, 2014) (RUTH; SUNDARAKANNAN, 2016) (NIRANJAN, *et al.*, 2013). A banda A é dominada pelos modos com simetria  $A_1$  e são atribuídos às vibrações das ligações Bi-O e Na-O, observadas em aproximadamente  $116$  e  $142 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Por outro lado, não há na literatura, consenso sobre a origem das bandas localizadas em torno de  $250 \text{ cm}^{-1}$  (banda B) e  $550 \text{ cm}^{-1}$  (banda C). Alguns autores relatam que a primeira banda estaria associada às vibrações da ligação Ti-O, enquanto a segunda às vibrações do tetraedro  $\text{TiO}_6$  (CHENG *et al.*, 2009) (CHEN *et al.*, 2014) (SELVADURAI *et al.*, 2015) (XIA *et al.*, 2017) (HUANG *et al.*, 2018). Nesses trabalhos, a banda centrada em  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  corresponderiam às vibrações do Oxigênio. Outros autores, no entanto, relatam que a banda em torno de  $250 \text{ cm}^{-1}$  estaria associada às vibrações do tetraedro  $\text{TiO}_6$  e as bandas centradas nas regiões C ( $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ ) e D ( $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponderiam às vibrações dos oxigênios (NIRANJAN, *et al.*, 2013) (HUANG *et al.*, 2014) (RUTH; SUNDARAKANNAN, 2016).

Os espectros Raman das amostras NBT e NBTSmx, como mostrado na inserção da Figura 4.9, podem ser deconvoluídos em oito picos usando funções Lorentzianas. A evolução da posição, da intensidade assim como a largura a meia altura (FWHM) desses picos, como função do teor de  $\text{Sm}^{3+}$  são mostrados nas Figura 4.10 (a, b e c).

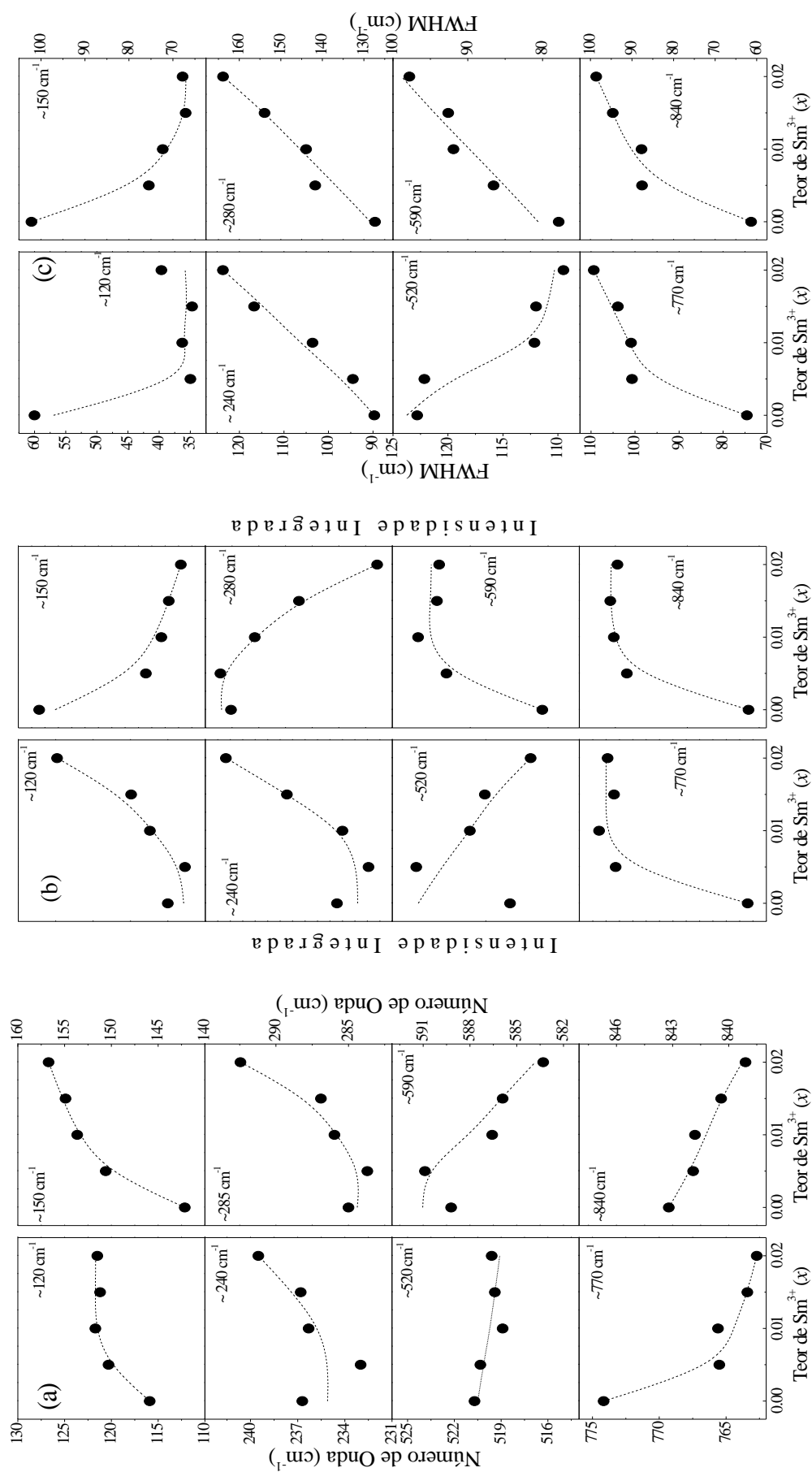


Figura 4.10 – Dependência das energias (a), das Intensidades (b) e das Larguras a meia altura de linhas (FWHM) (c) dos modos vibracionais localizados em aproximadamente em 120, 150, 240, 285, 520, 590, 770 e 840  $\text{cm}^{-1}$ , com o teor de  $\text{Sm}^{3+}$

Com base nos dados mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10, pode constatar-se que a introdução do  $\text{Sm}^{3+}$  na estrutura do NBT induz a diversas mudanças espectrais. As mais importantes são:

- deslocamento para maiores energias dos picos Raman que compõe as bandas A e B ( $\sim 120, 150, 240$  e  $285 \text{ cm}^{-1}$ ) e para menores energias dos picos Raman que compõe as bandas C e D ( $\sim 520, 590, 770$  e  $840 \text{ cm}^{-1}$ ),
- redução da diferença de energia entre os picos que compõe a banda C ( $\sim 520$  e  $590 \text{ cm}^{-1}$ ),
- alargamento da largura a meia altura dos picos centrados em  $285$  e  $770 \text{ cm}^{-1}$ .

O comportamento observado para os modos Raman associados às vibrações das ligações Bi–O ( $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ ) e Na–O ( $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ ) (Banda A – ver Figuras 4.10 (a e b)) pode ser explicado, de modo simplificado, usando a aproximação de oscilador harmônico. De acordo com esse modelo, pode-se estimar a frequência Raman ( $\omega$ ) usando a relação  $\omega = \sqrt{k/\mu}$ , onde  $k$ ,  $\mu$  são a constante de força e a massa reduzida, respectivamente. Assim, considerando que o raio iônico do  $\text{Sm}^{3+}$  ( $0,96 \text{ \AA}$ ) é menor que o do  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1,030 \text{ \AA}$ ), verifica-se um encurtamento do comprimento da ligação Bi/Sm–O e um consequente aumento da constante de força  $k$ . Como resultado, é observado um aumento da frequência vibracional  $\omega$ . O aumento de  $\omega$  é reforçado, quando se considera a relação entre as massas atômica do Sm ( $150,4u$ ) e do Bi ( $209u$ ). O fato de que o pico Raman associado a ligação Na–O também se desloca para maiores energias sugere que o comprimento dessa ligação também é encurtado com a introdução do  $\text{Sm}^{3+}$ . Este comportamento estaria associado à contração da rede cristalina, como observado nos dados de raios-x (ver Tabela 4.1).

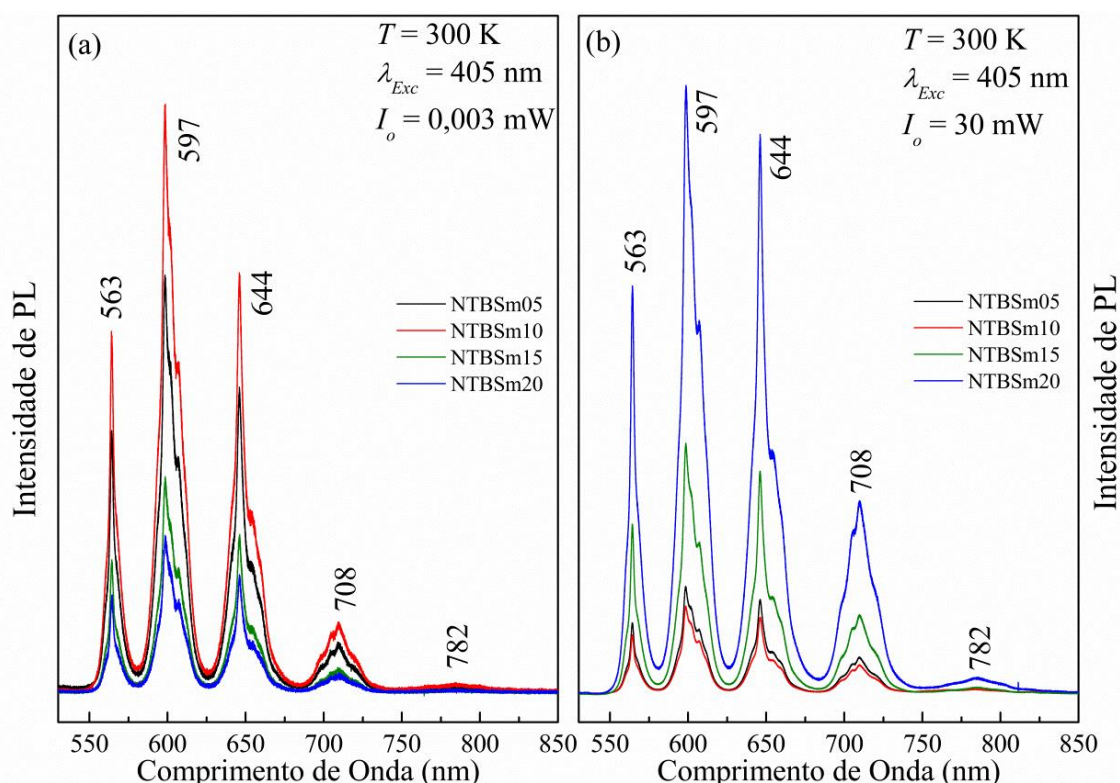
As bandas relacionadas às vibrações do octaedro  $\text{TiO}_6$  (Bandas B, C e D) são dominadas por vibrações envolvendo, principalmente, os deslocamentos dos cátions no sítio B ( $\text{Ti}^{4+}$ ) e aos ânions de oxigênios no sítio C (LIU *et al.*, 2011). Assim, é esperado que as frequências vibracionais dessas bandas não sejam afetadas pelas massas dos cátions no sítio A. Portanto, os deslocamentos observados para os modos vibracionais associados às vibrações do octaedro  $\text{TiO}_6$  são devido a mudanças estruturais induzidas pela introdução do  $\text{Sm}^{3+}$  na rede cristalina da estrutura do  $\text{NBTSm}_x$ .

Existem na literatura diversos trabalhos utilizando a espectroscopia Raman para estudar o efeito da temperatura nas transições de fase cristalográfica de compostos

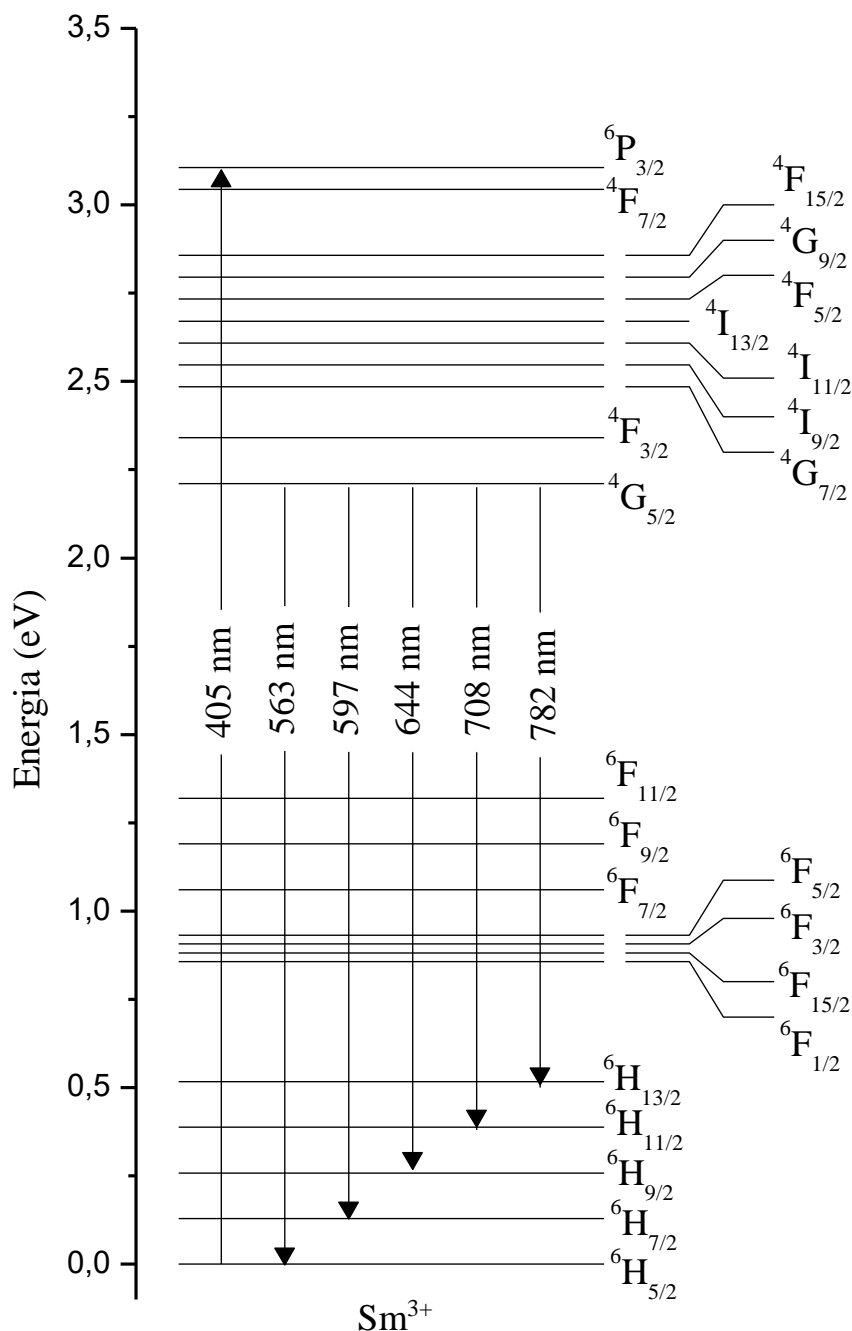
ferroelétricos cristalizados na estrutura perovskita, tais como,  $\text{Zr}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$  (PZT),  $\text{PbZn}_x\text{Nb}_{1-x}\text{TiO}_3$  (PMNT),  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PIN-PMN-PT), entre outros (JIANG; KOJIMA, 1999) (CHENG *et al.*, 2009) (ZHU *et al.*, 2013) (ZHU; YANG *et al.*, 2017). Tem sido demonstrado que as características espectrais podem ser associadas a distorções da rede cristalina de forma a variar a simetria local dos *clusters* que compõe o composto como um todo. Por exemplo, foram verificados aumentos abruptos da intensidade integrada do pico centrado em  $780\text{ cm}^{-1}$  quando o composto sofre transição da fase ortorrômbica para a tetragonal e dessa para a fase cúbica (JIANG; KOJIMA, 1999) (CHENG *et al.*, 2009) (ZHU *et al.*, 2013) (ZHU; YANG *et al.*, 2017). De acordo com esses autores, o aumento da simetria local seria o responsável por esse aumento de intensidade, assim como também pelo alargamento dos modos Raman em  $270$  e  $780\text{ cm}^{-1}$  e pela aproximação das energias vibracionais dos modos centrados em  $\sim 520$  e  $585\text{ cm}^{-1}$ . (CHENG *et al.*, 2009) (ZHU *et al.*, 2013) (ZHU *et al.*, 2017) (HUANG *et al.*, 2018). Comportamento semelhante também foi observado na referência (CHEN *et al.*, 2014). Nesse trabalho foi verificado que pico Raman em  $497\text{ cm}^{-1}$  se sobrepõe ao pico  $554\text{ cm}^{-1}$  quando o composto NBT-5,0%BT ( $95,0\%\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $5,0\%\text{BaTiO}_3$ ) passa da fase romboédrica para fase tetragonal por meio a aplicação de um campo elétrico externo. Portanto, com base nesses resultados, é possível associar as mudanças espectrais mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10 a um aumento da simetria local do octaedro  $\text{TiO}_6$ . De fato, os comportamentos mostrados nos espectros Raman das amostras NBTS $m_x$ , como função do aumento do teor de  $\text{Sm}^{3+}$  pode ser atribuída à transição incompleta da coexistência das fases romboédrica e tetragonal (em diferentes proporções) para uma fase pseudo-cúbica ou cúbica, como sugerido pelos dados de DRX.

#### 4.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A Figura 4.11 mostra os espectros de fotoluminescência (PL), a temperatura ambiente, das amostras NBTSm $x$ , as quais foram excitadas com a linha 405 nm em duas diferentes intensidades de excitações: 0,003 (Figura 4.11 (a)) e 30 mW (Figura 4.11 (b)). Como esperado, a amostra NBT ( $x = 0$ ) não mostra emissão de PL. É verificado que, em ambas as condições de excitações, emissões intensas e largas são observadas em ~563, 597, 644, 708 e 782 nm. No processo de excitação com a linha 405 nm, os elétrons do estado fundamental dos íons de Sm $^{3+}$  ( $^4H_{5/2}$ ) são excitados para o nível excitado ( $^6P_{3/2}$ ) onde relaxam não radiativamente para o estado  $^4G_{5/2}$ . Assim, as emissões observadas na Figura 4.11 são originadas das transições entre os estados  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_j$  ( $j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ ). Uma representação esquemática dessas transições é mostrada na Figura 4.12. É importante notar que não foi verificada mudanças significativas nas energias dos picos de emissão com o aumento do teor de Sm $^{3+}$ .



**Figura 4.11** - Espectros de PL das amostras NBTSm $x$ , excitados com a linha 405 nm, realizados à temperatura ambiente e submetidos a intensidade de excitações de 0,003 mW (a) e 30 mW (b).



**Figura 4.12 - Diagrama esquemático dos níveis de energia do íon de  $\text{Sm}^{3+}$ , mostrando a absorção do estado fundamental para o estado excitado e os mecanismos de emissão do estado excitado**

É conhecido da literatura que a transição  $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$  (563 nm) é uma transição permitida por dipolo-magnético e sua intensidade dificilmente varia com o ambiente dos íons de  $\text{Sm}^{3+}$  (WEI *et al.*, 2013) (MAWLUD *et al.*, 2017). Por outro lado, a transição  $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{11/2}$  (708 nm) é de natureza puramente dipolo-elétrico. Portanto, sensível ao campo elétrico do cristal (MANOHAR *et al.*, 2017). Por último, as transições  $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$  (597 nm) e

${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (644 nm) são transições parcialmente magnética e parcialmente forçada por dipolo-elétrico. Assim, considerando que a emissão de PL da transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  é sensível ao campo cristalino da estrutura perovskita, e que este é influenciado pela simetria no entorno dos íons de  $Sm^{3+}$ , é possível avaliar a mudança do ambiente vizinho aos íons de  $Sm^{3+}$  mediante a razão ( $R$ ) entre as intensidades da PL envolvendo transições permitidas puramente por dipolo-elétrico ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  - 708 nm) e pelas transições permitidas puramente por dipolo-magnético ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  - 563 nm). Portanto, o crescimento de  $R$  com o aumento do teor de  $Sm^{3+}$ , como observado na Figura 4.13, indica que o ambiente entorno dos íons de  $Sm^{3+}$  está mudando com a crescente introdução dos próprios íons de  $Sm^{3+}$ . Esse resultado está em concordância com os dados de DRX e Raman, os quais mostram que a simetria da rede cristalina da estrutura perovskita aumenta com o aumento do teor de  $Sm^{3+}$ . Note da Figura 4.13, que a razão entre as intensidades de PL das transições parcialmente permitidas por dipolo-magnética e por dipolo-elétrico (não dependente do campo cristalino local) são praticamente constantes com o aumento de  $x$ , reforçando assim a hipótese de que o ambiente entorno dos íons de  $Sm^{3+}$  está mudando e tornando-se mais simétrico.

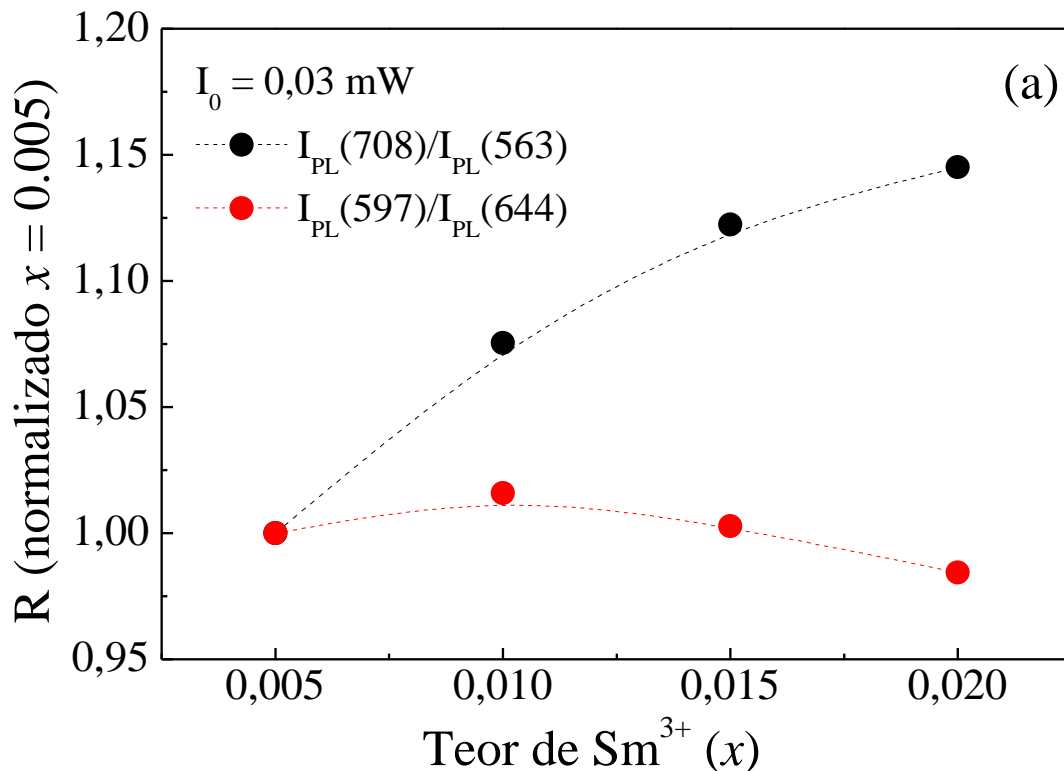
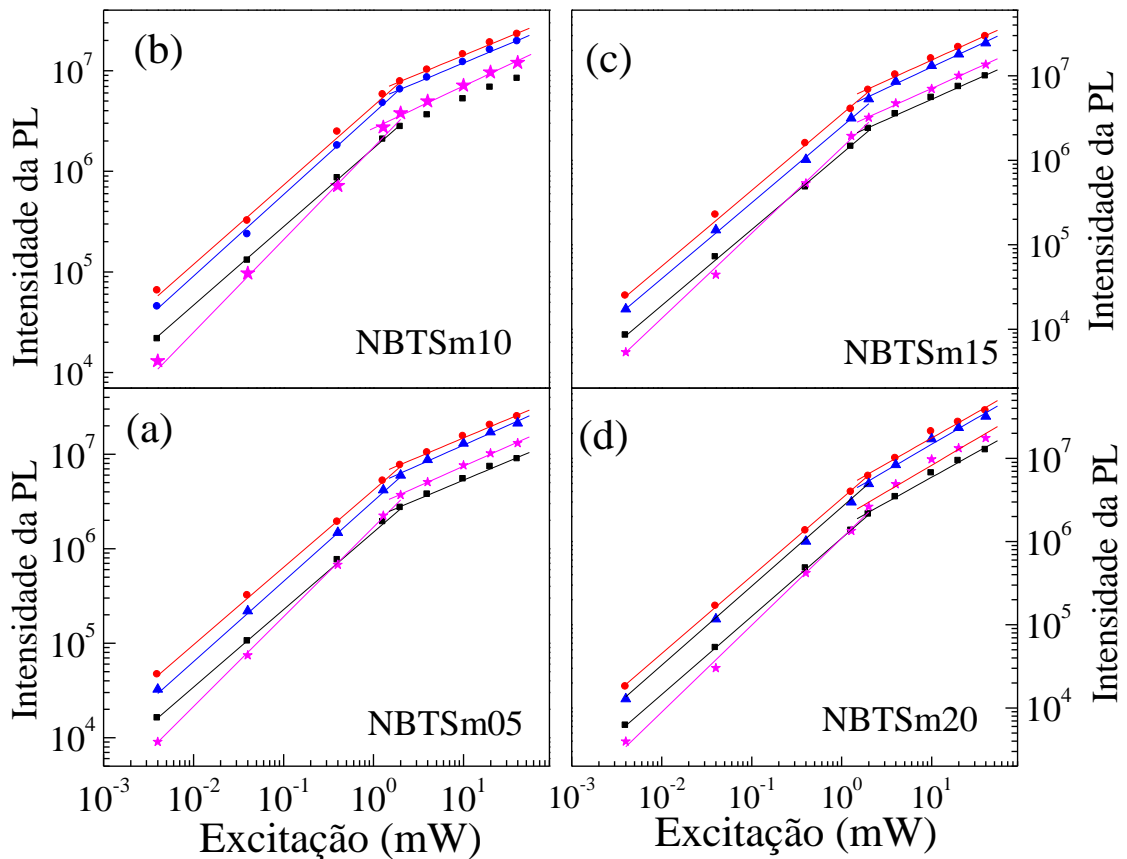


Figura 4.13 - Dependência da razão  $R = I_{PL}(708)/I_{PL}(563)$  (símbolos pretos) e  $R = I_{PL}(597)/I_{PL}(644)$  (símbolos vermelhos), normalizados segundo  $I_{PL}(x = 0,005)$  em função do teor de  $Sm^{3+}$ . As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

Note da Figura 4.11 (a) que sob o regime de baixa intensidade de excitação a intensidade de PL ( $I_{PL}$ ) cresce com o aumento do teor de  $\text{Sm}^{3+}$ , até o limite de  $x = 0,01$  (amostra NBTSm10) e em seguida decresce fortemente. Verifica-se ainda que a intensidade integrada da PL da amostra NBTSm20 ( $x = 0,02$ ) é 60% menor que a observada para a amostra NBTSm05 ( $x = 0,005$ ). Contudo, um comportamento inverso é observado no regime de mais alta intensidade de excitação. Nesse caso, observa-se que  $I_{PL}(x = 0,005) > I_{PL}(x = 0,01)$  e em seguida  $I_{PL}(x)$  cresce com o teor de  $\text{Sm}^{3+}$ .

A fim de estudar o comportamento descrito no parágrafo anterior, medidas de PL em função da intensidade de excitação foram realizadas em todas as amostras. As Figuras 4.14(a - d) mostram, em escala *log-log*, as intensidades de PL espectralmente integradas, relacionadas às transições  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$  ( $j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ ), como função da intensidade de excitação para as amostras NBTSm05 (a) , NBTSm10 (b), NBTSm15 (c) e NBTSm20 (d). As linhas sólidas são os resultados de regressões lineares.



**Figura 4.14 - Dependência da intensidade integrada de PL em função da intensidade de excitação das amostras NBTSm05 (a), NBTSm10 (b), NBTSm15 (c) e NBTSm20 (d) em escala *log-log*. As linhas sólidas são os resultados de regressões lineares e os símbolos quadrado, círculo, triângulo e estrela representam as transições  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$  ( $j = 5/2, 7/2, 9/2$  e  $11/2$ ), respectivamente.**



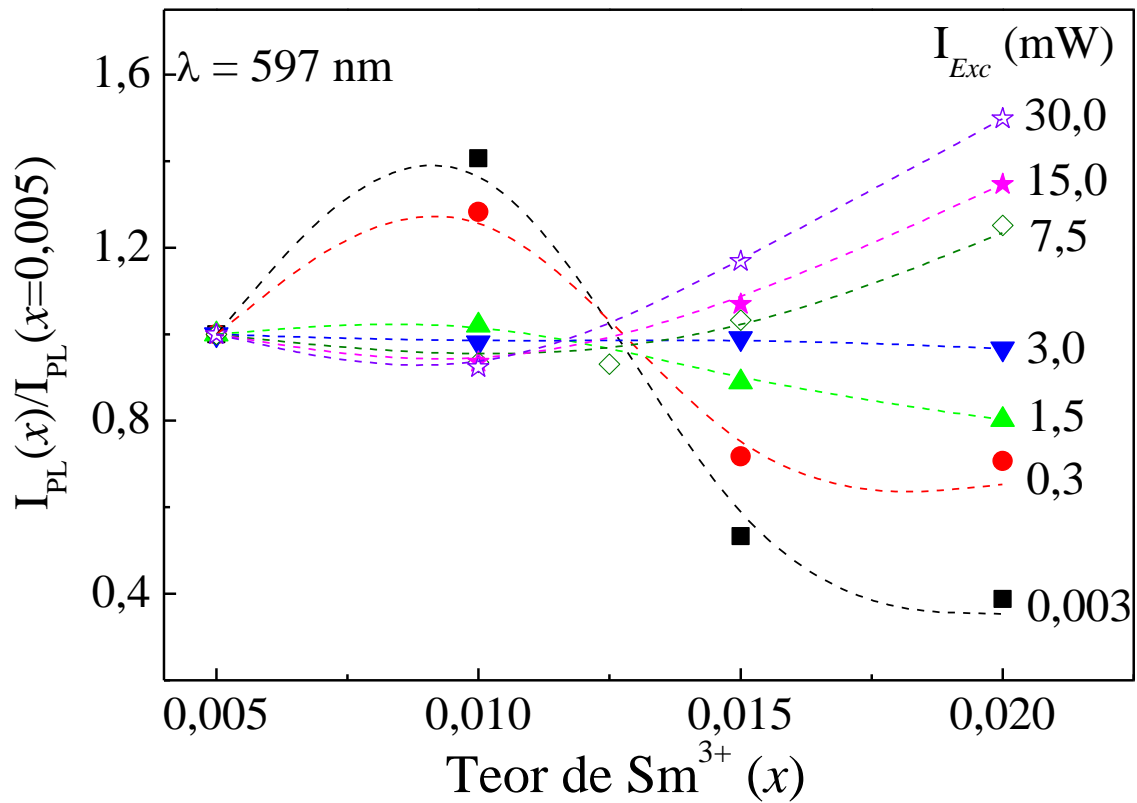
É bem conhecido que a intensidade de emissão da PL ( $I_{PL}$ ) é proporcional à enésima potência da intensidade de excitação ( $I_{Exc}$ ), de modo que (HUANG; LUO, 2017) (CHEN *et al.*, 2007):

$$I_{PL} \propto I_{Exc}^n \quad 4.2$$

onde  $n$  é o número de fótons necessários para popular o estado excitado de mais baixa energia do emissor. De modo geral, foi observado nesse trabalho que os valores de  $n$  crescem com o teor de  $\text{Sm}^{3+}$  de  $0,80 \rightarrow 1,00$  e  $0,45 \rightarrow 0,50$ , para os regimes de baixa e alta intensidade de excitação, respectivamente. Valores de  $n = 1,0$  indicam que o mecanismo de recombinação radiativa é dominado por processos de um fóton. Ou seja, cada fóton absorvido gera um fóton emitido. Portanto, os valores de  $n$  menores que 1,0, observados no experimento, sugerem que processos não radiativos estão presentes e que esses processos são dependentes tanto da intensidade de excitação quanto do teor de  $\text{Sm}^{3+}$ .

Para avaliar a eficiência da PL em função o teor de  $\text{Sm}^{3+}$  e da intensidade de excitação, é mostrado na Figura 4.15, a variação de  $I_{PL}$  como função de teor de  $\text{Sm}^{3+}$ , para diferentes valores de excitação. Para facilitar a comparação, as intensidades de PL foram normalizadas com relação à intensidade da PL da amostra com  $x = 0,005$ .

O comportamento observado na Figura 4.15 para o regime de baixa intensidade de excitação ( $I_{Exc} < 1,5 \text{ mW}$ ) têm sido extensivamente relatado na literatura (WEI *et al.*, 2013) (GUPTA *et al.*, 2016) (XIA *et al.*, 2017) (KANDULA; ASTHANA; RAAVI, 2018). Nesses casos, é verificado que a intensidade da PL inicialmente cresce com o aumento do teor do íon luminescente ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , etc.), alcançando um valor máximo (geralmente em torno de  $x = 0,01 - 0,02$ ) e então decresce com o aumento de  $x$ . O decréscimo na intensidade da PL é explicado considerando que com o aumento do teor dos íons luminescentes, a distância entre eles diminui, fazendo com que a transferência de energia não radiativa de um íon ativador para outro íon ativador aumente, o que, por sua vez, leva a uma diminuição (*quenching*) da intensidade de fotoluminescência (KANDULA; ASTHANA; RAAVI, 2018) (XIA *et al.*, 2017) (GUPTA *et al.*, 2016) (WEI *et al.*, 2013).



**Figura 4.15** - Dependência da intensidade de PL das amostras NBTSmx ( $I_{PL}(x)$ ) normalizadas pela intensidade de  $I_{PL}(x = 0,005)$  como função do teor de  $Sm^{3+}(x)$ , obtidos com diferentes intensidades de excitações.

Segundo a literatura, a distância crítica ( $R_c$ ) entre os íons luminescentes pode ser estimada usando a relação de Blasse (BLASSE, 1986)

$$R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi\chi_c N} \right)^{1/3} \quad 4.3$$

onde  $V$  é o volume da célula unitária,  $\chi_c$  a concentração crítica e  $N$  é o número de sítios cristalográficos disponíveis ocupados pelos íons luminescentes na célula unitária (no presente caso  $Sm^{3+}$  substituindo  $Bi^{3+}$ ). Os valores de  $V$  e  $N$  para a estrutura cristalina do NBT (sistema romboédrica - uma célula unitária compreendendo seis fórmulas químicas por célula unitária) são  $355,18 \text{ \AA}^3$  e 3, respectivamente. Considerando  $\chi_c = 0,01$ , a distância crítica para a transferência de energia, obtido no regime de baixa intensidade de excitação é de  $28,3 \text{ \AA}$ .

Huang e Lou desenvolveram um estudo teórico sobre a relação entre a intensidade de luminescência e a concentração de ativadores (HUANG; LOU, 1990). Experimentos recentes mostraram concordância entre os resultados experimentais e as previsões teóricas (MENG et al., 2007) (DAI et al., 2008) (MANOHAR et al., 2017). De acordo com o trabalho

de Huang e Lou, a relação entre a intensidade da luminescência  $I_{PL}$  e o teor  $x$  de ativadores é dado por:

$$I_{PL} \propto a^{(1-\frac{s}{d})} \Gamma\left(1 + \frac{s}{d}\right), \quad 4.4$$

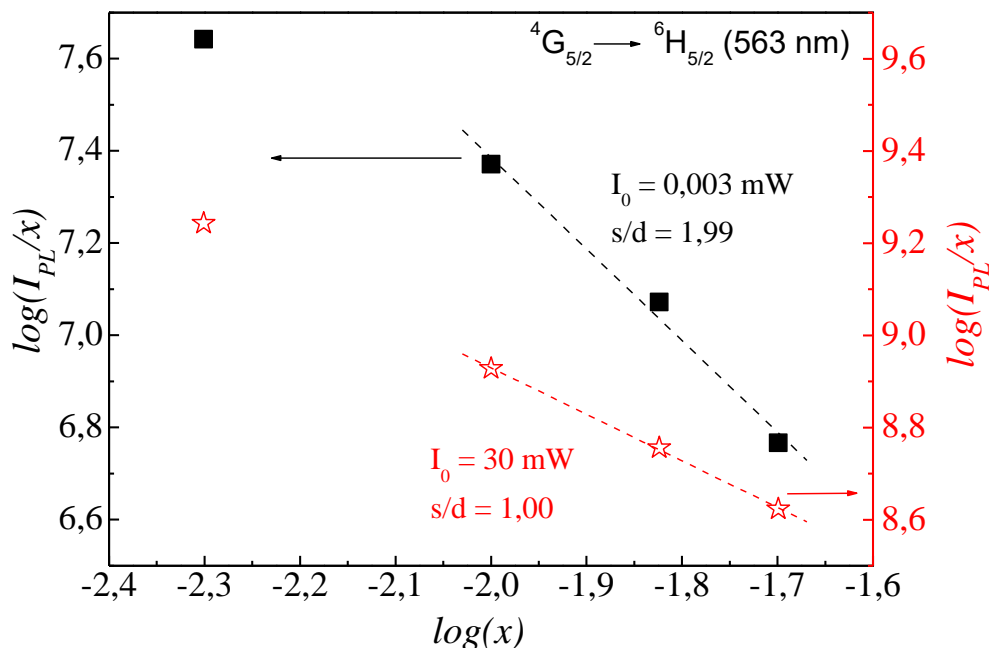
$$a = x \Gamma\left(1 - \frac{d}{s}\right) \left[\frac{X_o(1+A)}{\gamma}\right]^{d/s} \quad 4.5$$

onde  $\gamma$  é a probabilidade de transição intrínseca do sensitizador, e  $s$  é o índice de multipolo elétrico, o qual pode ser igual a 6, 8 e 10 para interações dipolo-dipolo elétrico, dipolo-quadrupolo elétrico e quadrupolo-quadrupolo elétrico, respectivamente. Se  $s = 3$  a interação é do tipo interação de tronca (*exchange interaction*) (DAI *et al.*, 2008) (MENG *et al.*, 2007). A variável  $d$  é a dimensão da amostra, a qual é igual a 3, uma vez que a energia transferida entre os íons de  $\text{Sm}^{3+}$  são consideradas em todo o volume.  $A$  e  $X_o$  são constantes e  $\Gamma\left(1 + \frac{s}{d}\right)$  é uma função *Gama*. Das Eqs. 5.4 e 5.5, pode se escrever que:

$$\log\left(\frac{I_{PL}}{x}\right) = -\frac{s}{d} \log(x) + \log(f) \quad 4.6$$

onde  $f$  é independente do teor  $x$ .

A Fig. 5.16 mostra a relação  $\log\left(\frac{I_{PL}}{x}\right)$  versus  $\log(x)$  para a transição  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ , realizada nos regimes de mais baixa (0,003 mW) e mais alta intensidade de excitação (30 mW). De acordo com a Eq. 5.6 e usando ajustes lineares, o parâmetro  $-s/d$  foi obtido para todas as transições  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$ , para todas as intensidades de excitação no intervalo de 0,003 - 30 mW. Verificou-se que  $-s/d \cong -2,0$  e  $-1,0$  para as intensidades de 0,003 e 30 mW, respectivamente, e que esses valores independem da energia da transição. Valores intermediários entre  $-2,0$  e  $-1,0$  foram encontrados para o intervalo de intensidades de excitações intermediárias. Parâmetros de inclinação  $-s/d$  próximo a  $-2,0$  indica que o índice da transferência de energia é igual a 6. Portanto, interação de dipolo-dipolo elétrico é dominante em baixas intensidades de excitação. Por outro lado, inclinações próximas a  $-1,0$  indicam que a transferência de energia é do tipo interação de troca. Assim, o fato dos valores de  $-s/d$  variar de  $\sim -2$  para  $\sim -1$ , com o aumento da intensidade de excitação, sugere a existência de uma competição entre ambos os processos de transferência energia e, que essa competição é dependente da intensidade de excitação.



**Figura 4.16** - Dependência entre  $\log\left(\frac{I_{PL}}{x}\right)$  versus  $\log(x)$  para a transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  obtidas nas intensidades de excitação de 0,003 e 30 mW.

Como descrito na seção 2.5, é bem conhecido que diferentes tipos de transferência de energia mostram diferentes dependências com a distância. A distância efetiva ( $D_{ef}$ ) da interação dipolo-dipolo elétrico é muito mais longa que a observada para processo de interação de troca. Não é claro a razão da existência de uma competição entre os processos de transferência de energia induzidas por interação de dipolo-dipolo elétrico (tipo Föster) e por interação de troca (tipo Dexter). Ainda mais, se for levado em conta que a distância crítica entre os íons de  $\text{Sm}^{3+}$  é a ordem  $28 \text{ \AA}$  ( $x = 0,01$ ) e, que mesmo para a amostra com o mais alto teor de  $\text{Sm}^{3+}$  ( $x = 0,02$ ), esta distância não é inferior a  $\sim 22 \text{ \AA}$ . Portanto seria de se esperar que interação de dipolo-dipolo elétrico (tipo Föster) fosse a responsável pelo processo de transferência de energia de todas as amostras aqui estudadas.

Uma possível explicação para a dependência da competição entre os processos de transferência de energia do tipo Föster e Dexter, dominante, respectivamente, nos regimes de baixa e alta intensidade de excitação, pode estar relacionada aos mecanismos de transferência de carga observado no processo Dexter. Para que a transferência de carga entre os níveis fundamentais do íon absorvedor (A) para o íon doador (D) é necessário que exista um estado desocupado no estado fundamental do íon D. A existência desse estado desocupado será mais provável quanto maior a intensidade de excitação, favorecendo assim a predominância do processo de transferência de energia por interação de troca.

# Capítulo 5

## CONCLUSÃO

---

Nesse trabalho, sistemas multifuncionais de  $\text{Na}_{0.5}(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sm}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$  com diferentes teores de íons de  $\text{Sm}^{3+}$  foram preparados pelo método de reação de estado sólido e, posteriormente, tratadas termicamente. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Absorção Óptica na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Fotoluminescência (PL). Os dados de DRX tratados pelo método de Rietveld mostraram a coexistência das fases romboédrica e tetragonal em todas as amostras e que a relação entre essas fases (romboédrica/tetragonal) decresce com o aumento do teor de  $\text{Sm}^{3+}$ , variando de 0,8, em  $x = 0$  para 0,18 em  $x = 0,02$ . Em complemento, também foi verificado que os parâmetros de rede da célula unitária de ambas as fases cristalográficas decrescem com o aumento do teor de  $\text{Sm}^{3+}$ . Esse comportamento é esperado, uma vez que o raio iônico do  $\text{Sm}^{3+}$  (0,96 Å) é menor que o do  $\text{Bi}^{3+}$  (1,030 Å). Os dados de UV-Vis revelaram que as bandas de absorção óptica estão relacionadas às transições do estado fundamental ( $^6\text{H}_{5/2}$ ) para os estados excitados  $^4\text{I}_j$  ( $j = 9/2, 11/2, 13/2$ ),  $^4\text{G}_{5/2}$  e  $^6\text{F}_j$  ( $j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ ) dos íons de  $\text{Sm}^{3+}$ . Além do mais, observou-se que o decréscimo da energia do *band gap* óptico das amostras de NBT $\text{Sm}_x$  está associado a substituição dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$  por íons de  $\text{Sm}^{3+}$ . O qual é responsável pelo encurtamento das ligações Na/Bi-O e consequente aumento da simetria local do octaedro  $\text{TiO}_6$ . Além do mais, verificou-se que essas mudanças estruturais são responsáveis pelas variações espectrais observadas nas medidas Raman. De fato, os comportamentos mostrados nos espectros Raman das amostras NBT $\text{Sm}_x$ , como função do aumento do teor de  $\text{Sm}^{3+}$  pode ser atribuída à transição incompleta da coexistência das fases romboédrica e tetragonal (em diferentes proporções) para uma fase pseudo-cúbica ou cúbica, como sugerido pelos dados de DRX. Por último, os dados de fotoluminescência,

mostraram que os picos de emissão de PL são devido às transições do estado excitado  $^4G_{5/2}$  para os estados de mais baixas energias  $^6H_j$  ( $j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ ). Em complemento, foi verificado que a emissão de PL proveniente da transição  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  é influenciada pela mudança do ambiente vizinho aos íons de  $Sm^{3+}$ . Esse resultado está em concordância com os dados de DRX e Raman, os quais mostram que a simetria da rede cristalina da estrutura perovskita aumenta com o aumento do teor de  $Sm^{3+}$ . Finalmente, foi constatado que as emissões de PL são governadas por processos de recombinação não radiativos do tipo Föster e Dexter predominantes nos regimes de baixa e alta intensidade de excitação, respectivamente.

## 5.1 Perspectivas de Trabalhos Futuros

- A fim de entender melhor os processos de recombinação radiativos e não radiativos que governam as emissões de fotoluminescência das amostras de  $Na_{0,5}(Bi_{(1-x)}Sm_x)_{0,5}TiO_3$  pretendemos realizar medidas de PL em função da Temperatura.
- Com o objetivo de melhorar os resultados mostrados na Fig. 4.15, ainda inédita na literatura, pretendemos preparar e caracterizar materiais multifuncionais de  $Na_{0,5}(Bi_{(1-x)}Sm_x)_{0,5}TiO_3$  com menores variações de  $x$ .
- A fim de verificar o efeito da dopagem de  $Sm^{3+}$  nas propriedades ópticas do  $Na_{0,5}(Bi_{(1-x)}Sm_x)_{0,5}TiO_3$  pretendemos realizar medidas de PL em função do campo elétrico aplicado.

# REFERÊNCIAS

---

AKSEL, E.; FORRESTER, J.; JONES, J.; THOMAS, P.; PAGE, K.; SUCHOMEL, M. Monoclinic crystal structure of polycrystalline  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . **Applied Physics Letters**, n. 98, p. 152901, abr. 2011.

AKSEL, E.; FORRESTER, J.; KOWALSKI, B.; DELUCA, M.; DAMJANOVIC, D.; JONES, J. Structure and properties of Fe-modified  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  at ambient and elevated temperature. **Phys. Rev. B**, n. 85, p. 024121, jan. 2012.

ASHCROFT, N.; MERMIN, D. **Solid State Physics**. Cengage Learning, 1976.

BEANLAND, R.; THOMAS, P. Imaging planar tetragonal sheets in rhombohedral  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  using transmission electron microscopy. **Scripta Materialia**, v. 65, p. 440-443, set. 2011.

BERLMAN, I. **Energy transfer parameters of Aromatic compounds**. Nova Iorque e Londres: Academic Press, 1973. 390 p.

BLASSE, G. Energy migration in rare-earth compounds. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 105, n. 5, mai. 1986.

BOUTINAUD, P.; CAVALLI, E.; VELCHURI, R.; VITHAL, M. Luminescence properties of  $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n.07, p. 075502, fev. 2012.

CHEN, C.; ZHANG, H.; DENG, H.; HUANG, T.; LI, X.; ZHAO, X.; HU, Z.; WANG, D.; LUO, H. Electric field and temperature-induced phase transition in Mn-doped  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -5.0 at.%  $\text{BaTiO}_3$  single crystals investigated by micro-Raman Scattering, **Applied Physics Letters**, n. 104, p. 142902, abr. 2014.

CHEN, G.; SOMESFALEAN, G.; LIU, Y.; ZHANG, Z.; SUN, Q., WANG, F. Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals. **Phys. Rev. B**, n. 75, p. 195204, mai. 2007.

CHENG, J.; YANG, Y.; TONG, YH. et al. Study of monoclinic-tetragonal-cubic phase transition in  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}0.08\text{PbTiO}_3$  single crystals by micro-Raman spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, n. 105, p. 053519, mar. 2009.

CHO, S. Synthesis and Photoluminescence Properties of  $\text{BaWO}_4\text{:RE}^{3+}$  (RE = Eu or Sm) Phosphors. **Journal- Korean Physical Society**, v. 72, n. 8, p. 959-965, abr. 2018.

DAI, Q.; SONG, H.; WANG, M.; BAI, X.; DONG, B.; QIN, R.; QU, X.; ZHANG, H. Size and Concentration Effects on the Photoluminescence of  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$  Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 19399–19404, mar. 2008.

DORCET, V.; TROLLIARD, G.; BOULLAY, P. Reinvestigation of Phase Transitions in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition. **Chem. Mater.**, v. 20, p. 5061–5073, jul. 2008.

DORCET, V.; TROLLIARD, G. A Transmission Electron Microscopy Study of the A-Site Disordered Perovskite  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . **Acta Materialia**, v 56, p. 1753-1761, mai. 2008.

DU, P.; LUO, L.; LI, W.; ZHANG, Y., CHEN, H. Photoluminescence and piezoelectric properties of Pr-doped NBT–xBZT ceramics: Sensitive to structure transition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 559, p. 92-96, fev. 2013.

FINGER, L.; COX, D.; JEPHCOAT, A. A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 6, p. 892-900, dez. 1994.

GFAMa – Grupo de Física Aplicada em Materiais. Departamento de Física, Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia Universidade Estadual do Centro-Oeste UNICENTRO. **Estruturas Perovskita**. Guarapuava, PR. Disponível em: <https://sites.unicentro.br/wp/gfama/estruturas-perovskita/>. Acesso em 24 jul. 2018.

GIORGI, G.; YAMASHITA, K. Organic–inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 17, nov. 2014.

GORDON, J.; TAYLOR, A.; BENNETT, P. Lead poisoning: case studies. **British Journal of Clinical Pharmacology**, v. 53, n. 5, p. 451 458, mai. 2002.



GUPTA, S.; PATHAK, N.; THULASIDAS, S.; NATARAJAN, V. Local site symmetry of  $\text{Sm}^{3+}$  in sol–gel derived  $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ : Probed by emission and fluorescence lifetime spectroscopy. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 375-878, jan. 2016.

HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**, Oxford University Press, Nova Iorque, 2009.

HIRUMA, Y.; IMAI, Y.; WATANABE, Y.; NAGATA, H.; TAKENAKA, T. Large Electrostrain Near the Phase Transition Temperature of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$  Ferroelectric Ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 26, p. 262904-262904, jul. 2008.

HUANG S.; LOU L. Concentration dependence of sensitizer fluorescence intensity in energy transfer. **Chinese Journal of Luminescence**, v. 11, n.1, jan. 1990.

HUANG, T.; HU, Z., XU, G.; ZHANG, X.; ZHANG, J.; CHU, J. Inherent optical behavior and structural variation in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -6% $\text{BaTiO}_3$  revealed by temperature dependent Raman scattering and ultraviolet-visible transmittance. **Applied Physics Letters**, v. 104, p. 111908, mar. 2014.

HUANG, W.; DU, X.; ISMAIL, M.; HAO, A.; WU, J.; HE, S.; QIN, N.; BAO, D. Microstructural, ferroelectric, and photoluminescent properties of (100)-oriented  $\text{Sm}_{3+}$ -doped  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, p. 4645–4653, mai. 2018.

HUANG, Y.; LUO, L. Up-conversion photoluminescence based on the intrinsic defects in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{:Yb}^{3+}$  ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 706, p. 312-317, jun. 2017.

IBN-MOHAMMED, T; KOH, S.; REANEY, I.; SINCLAIR, D.; MUSTAPHA, K.; ACQUAYE, A.; WANG, D. Are lead-free piezoelectrics more environmentally friendly? **MRS Communications**, mar. 2017.

JAFFE, B.; ROTH, R.; MARZULLO, S. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 6, p. 809-810, jun. 1954.

JIANG, F.; KOJIMA, S.; Raman scattering of  $0.91\text{PB}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.09\text{PbTiO}_3$  relaxor ferroelectric single crystals. **Ferroelectrics**, v. 231, P. 109-114, 1999.

JONES, G.; THOMAS, P.; Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . **Acta Cryst**, section B, v. 58, p. 168–178, mai. 2002.

KANDULA; K.; ASTHANA, S.; RAAVI, S. Multifunctional  $\text{Nd}^{3+}$  substituted  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  as lead-free ceramics with enhanced luminescence, ferroelectric and energy harvesting properties. **RSC Adv.**, v. 8, p. 15282, abr. 2018.

KATZIR, S. Who knew piezoelectricity? Rutherford and Langevin on submarine detection and the invention of sonar. **Notes and Records of The Royal Society**, v. 66, n. 2, mar. 2012.

KOTOMIN, E.; EGLITIS, R.; POSTNIKOV, A.; BORSTEL, G.; CHRISTENSEN, N. First-principles and semiempirical calculations for bound-hole polarons in  $\text{KNbO}_3$ . **Phys. Rev. B**, v. 60, n. 1, jul. 1999.

LAKOWICZ, J. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, 3ª edição, Springer, 2006.

LANZA, A. **Reciclagem do Titanato-Zirconato de Chumbo (PZT) pelo Método Coprecipitado**. 2013. 67 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

LEE, M.; KIM, D.; PARK, J.; KIM, S.; SONG, J.; KIM, M.H.; KIM, W.J.; DO, D.; JEONG, I.K. High-Performance Lead-Free Piezoceramics with High Curie Temperatures, **Advanced Materials**, v. 27, n. 43, p. 6976-6982, nov. 2015.

LIU, H.; HSUEH, H.; LIN, I.; YANG, M.; LEE W.; CHEN, Y.; CHIA, C.; CHENG, H. The dielectric properties of  $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  ceramics studied by Raman-scattering, infrared reflectivity spectroscopy, and first-principles calculations, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 22, p. 225901, mai. 2011.

LONGO, V.; COSTA, M.; SIMÕES, ALEXANDRE Z.; ROSA, I.; SANTOS, C.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J. On the photoluminescence behavior of samarium-doped strontium titanate nanostructures under UV light. A structural and electronic understanding. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 7566-7579, jun. 2010.

MA, C.; GUO, H.; BECKMAN, S.; TAN, X. Creation and Destruction of Morphotropic Phase Boundaries through Electrical Poling: A Case Study of Lead-Free  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  Piezoelectrics. **Physical Review Letters**, v. 109, n. 10, p. 107602, set. 2012.

MA, C.; GUO, H.; TAN, X. A New Phase Boundary in  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$  Revealed via a Novel Method of Electron Diffraction Analysis. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 42, p. 5261–5266, mai. 2013.

MAKISHIMA, S.; HASEGAWA, K. SHIONOYA.S. Luminescence of  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{BaTiO}_3$  matrix. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 23, n. 6, p. 749-757, jun. 1962.

MAWLUD, S.; AMEEN, M.; SAHAR, M.; MAHRAZ, Z.; AHMED, K. Spectroscopic properties of  $\text{Sm}^{3+}$  doped sodium-tellurite glasses: Judd-Ofelt analysis. **Optical Materials**, v. 69, p. 318- 327, jul. 2017.

MANOHAR, T.; PRASHANTHA, S.; NAIK, R.; NAGABHUSHANA, H.; NAGASWARUPA, H.; ANANTHARAJU, K.; GIRISH, K.; PREMKUMAR, H. A benign approach for tailoring the photometric properties and Judd-Ofelt analysis of  $\text{LaAlO}_3\text{:Sm}^{3+}$  nanophosphors for thermal sensor and WLED applications. **Sensors and Actuators B**, v. 243, p. 1057–1066, 2017.

MENG, Q.; CHEN, B.; XU, W., YANG, Y.; ZHAO, X.; DI, W.; LU, S., WANG, X. et. al. Size-dependent excitation spectra and energy transfer in  $\text{Tb}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystalline. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 093505, nov. 2007.

MUNEESWARAN, M.; CHOI, B., CHANG, S.; JUNG, J. Effect of Dysprosium Doping on Structural and Vibrational Properties of Lead-Free  $(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  Ferroelectric Ceramics. **Ceramics International**, jul. 2017.

MUNEESWARAN, M.; KIM, D.; JUNG, B.; PARK, S.; CHOI, B.; JEONG, J; CHANG, S. Structural, vibrational and band gap tunability of lead-free  $(1 - x)\text{NaBiTiO}_3\text{--}x\text{BiMnO}_3$  ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, n. 24, set. 2017.

NAKAGOMI, Fábio. **Efeitos da distribuição da população de cobalto e magnésio nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de  $\text{CoFe}_3\text{--Xo}_4$  E  $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$** . 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

NIRANJAN, M.; KARTHIK, T.; ASTHANA, S.; PAN, J.; WAGHMARE, U. Theoretical and experimental investigation of Raman modes, ferroelectric and dielectric properties of relaxor  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . **Journal of Applied Physics**, v. 113, p. 194106, mai. 2013.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. **Física das Radiações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

PETZELT, J.; KAMBA, S.; FABRY, J.; NOUJNI, D.; POROKHONSKYY, V.; PASHKIN, A.; FRANKE, I.; ROLEDER, K.; SUCHANICZ, J.; KLEIN, R.; KUGEL, G. Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ , **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 2719, abr. 2004.

PINATTI, I.; MAZZO, T.; GONÇALVES, R.; VARELA, J.; LONGO, E.; ROSA, I.  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$ : Photoluminescence and morphology as a result of Hydrothermal Microwave Methodology. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 1352–1360, jan. 2016.

PROCHÁZKA, M. **Surface-Enhanced Raman Spectroscopy - Bioanalytical, Biomolecular and Medical Applications**. Springer, 2016.

QUAN, N.; QUYET, N.; BAC, L.; THIET, D.; HUNG, V.; DUNG, D. Structural, ferroelectric, optical properties of A-site-modified  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_3$  lead-free piezoceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 77, p. 62-67, fev. 2015.

QUIROGA, David Antonio Barbosa. **Processamento e propriedades do sistema ferroelétrico livre de chumbo  $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$   $(\text{Bi}, \text{K})\text{TiO}_3$   $\text{BaTiO}_3$** . 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

RAGHAVENDER, M.; KUMAR, G.; PRASAD, G. Modification of dielectric relaxations in sodium bismuth titanate with samarium doping. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1803–1808, ago. 2006.

RÖDEL, J.; WOOK, J.; SEIFERT, K.; ANTON, E.; GRANZOW, T.; DAMJANOVIC, D. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, jun. 2009.

RUTH, D.; SUNDARAKANNAN, B. Structural and Raman spectroscopic studies of poled lead-free piezoelectric sodium bismuth titanate ceramics. **Ceramics International**, v. 42, p. 4775–4778, 2016.

SATAPATHY, A.; SINHA, E. Optical band gap and photoluminescence studies of samarium-doped barium zirconate perovskite prepared by solid state reaction route. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 84, n. 6, p. 948-953, jan, 2018.

SELVADURAI, A.; PAZHNIVELU, V.; VASANTH, B.; JAGADEESHWARAN, C.; MURUGARAJ, R. Investigation of structural and optical spectroscopy of 5 % Pr doped ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ )  $\text{TiO}_3$  ferroelectric ceramics: site depended study. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, p. 7655–7665, jul. 2015.

SENA, N. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas à base de Ferritas de Gadolínio**. 2012. 74 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

SHANNON, R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystal**, v. A 32, p. 751-767, set. 1976.

SHEN, C.; LIU, Q.; LIU, Q. F. Photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  prepared by sol-gel synthesis. **Material Science and Engineering B**, v. 111, p. 31-35, ago. 2004.

SHI, J.; SUN, J.; FANG, B.; DU, Q. ZHANG, S.; DING, J. Photoluminescence performance of Er/Yb co-doped NBT ceramics prepared via hydrothermal method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 228-235, out. 2018.

SILVA, I. **Espectroscopia de Fotoluminescência**. Campinas, SP, 2000. Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.pdf> Acesso em 24 out. 2018.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. John Wiley & Sons Ltd, 2005.

STEENLAND, K.; BOFFETTA, P. Lead and câncer in humans: Where are we now? **American Journal of Industrial Medicine**, v. 38, n. 3, p. 295-299, ago. 2000.

SUCHANICZ, J.; SUMARA, I. J.; KRUZINA, T. Raman and infrared spectroscopy of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  Ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 27, p. 45-50, 2011.

SWAIN, S.; OJHA B.; MOHANTY S. Structural, electrical and optical properties of Tb doped bismuth sodium titanate. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 8, p. 8693–8700, ago. 2016.

THIRUVELSELVAM, S. **Energy Harvesting From A Piezoelectric Source To Power A Wireless System**. 2018. 88 f. Delft University of Technology, Delft, Países Baixos, 2018.

THOMPSON, P.; COX, D.; HASTINGS, J. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79-83, 1987.

TRIOUX, E. **Piezoelectric micro-generators for energy harvesting applications**. 2015. 193 f. Doutorado em Micro and nanotechnologies/Microelectronics, Université Grenoble Alpes, Grenoble, Rhône-Alpes, França, 2016.

WANG, S.; ZHOU, H.; WANG, X., PAN, A. Up-conversion luminescence and optical temperature-sensing properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped perovskite  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  nanocrystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 98, p. 28-31, nov. 2016.

WANG, T.; CHEN, X.; QIU, Y.; LIAN, H.; CHEN, W. (2016). Microstructure and electrical properties of  $(1-x)[0.8\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.2\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-x\text{BiCoO}_3$  lead-free ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 186, no. 2016.

WEI, Q. **Energy harvester application of large-deformation-piezoelectrics with synchronized-mechanical-switch circuit**. 2015. 111 f. University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania, EUA, 2017.

WEI, T.; SUN, F.; ZHAO, C.; LI, C.; YANG, M.; WANG, Y. Photoluminescence properties in Sm doped  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  ferroelectric ceramics. **Ceramics International**, v. 39, p. 9823–9828, dez. 2013.

WILL, G. **Powder Diffraction – the Rietveld Method and the Two Stage Method**, Springer, 2006.

XIA, X.; JIANG, X.; CHEN, C.; JIANG, X.; CHEN, Y.; TU, N.; LUO, Y. & JIANG, Y. Enhanced piezoelectric performance and orange-red emission of  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  based lead-free ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, jan. 2017.

YANG, F.; WU, P.; SINCLAIR, D. Suppression of electrical conductivity and switching of conduction mechanisms in stoichiometric  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{BiAlO}_3)_x$  ( $0 \leq x \leq 0,08$ ) solid solutions. **Journal Materials Chemistry C**, v. 5, p. 7243—7252, jun.2017.

YOUNG, R. **The Rietveld Method**, Oxford University Press, 1993.

ZANNEN, M.; DIETZE, M.; KHEMAKHEM, H.; KABADOU, A. The erbium's amphoteric behavior effects on sodium bismuth titanate properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 13461-13469, mai. 2014.

ZANNEN, M.; LAHMAR, A.; DIETZE, M.; KHEMAKHEM, H.; KABADOU, A.; ES-SOUNI, M. Structural, optical, and electrical properties of Nd-doped  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, p. 829–833, jun. 2012.

ZANNEN, M.; KHEMAKHEM, H.; KABADOU, A.; ES-SOUNI, M. Structural, Raman and electrical studies of 2 at.% Dy-doped NBT. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 56-61, abr. 2013.

ZANNEN, M.; DIETZE, M.; KHEMAKHEM, H.; KABADOU, A.; ES-SOUNI, M. The erbium's amphoteric behavior effects on sodium bismuth titanate properties. **Ceramics International**, v. 40, p. 13461-13469, mai. 2014.

ZHANG, N.; GLAZER, A.; BAKER, D.; Thomas, P. Structures of  $\text{K}_{0.05}\text{Na}_{0.95}\text{NbO}_3$  (50-300 K) and  $\text{K}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{NbO}_3$  (100-200 K). **Acta Cryst**, section B, v. 65, p. 291–299, jun. 2009.

ZHANG, Y.; LI, D.; ZHAO, X.; PUN, E.; LIN, H. Photon Quantization in  $\text{Sm}^{3+}$  Doped Red Glass Phosphors for Laser-Induced Illumination. **Physica status solidi (a)**, v. 215, n. 13, mai. 2018.

ZHU, J.; JIANG, K.; XU, G.; HU, Z.; LI, Y.; ZHU, Z.; CHU, J. Temperature-dependent Raman scattering and multiple phase coexistence in relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  single crystals. **Journal Of Applied Physics**, v. 114, p. 153508, out. 2013.

ZHU, R.; JI, W.; FANG, B.; WU, D.; CHEN, Z.; DING, J.; ZHAO, X.; LUO, H. Ferroelectric phase transition and electrical conduction mechanisms in high Curie-temperature PMN-PHT piezoelectric ceramics. **Ceramics International**, v. 43, p. 6417- 6424, jun. 2017.

ZHU, R.; YANG, L.; FANG, B.; DING, J.; ZHAO, X.; LUO, H. Ferroelectric phase transitions of the 0.32PIN-0.345PMN-0.335PT single crystals studied by temperature-dependent Raman spectroscopy, dielectric and ferroelectric performance. **Phase Transitions**, v. 90, p. 500-508, set. 2017.